

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

PAR
JÉRÉMY REBIÈRE

DISSOLUTION DE LA MATIÈRE LIGNOCELLULOSIQUE
DANS LES LIQUIDES IONIQUES

AOÛT 2012

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

Avec la crise touchant les secteurs papetier et forestier au Canada, et avec l'émergence et la concurrence de pays émergents tels que la Chine, l'industrie canadienne se doit d'évoluer. L'industrie papetière ne peut être rentable et trouver un second souffle qu'en développant de nouveaux concepts. La fabrication du papier se doit d'évoluer afin d'assurer sa survie.

De plus, le secteur papetier possède une image négative du fait de l'emploi de fortes quantités d'acides pour le traitement de la cellulose mais également une forte consommation d'eau et d'énergie pour la fabrication du papier.

Notre travail s'insère dans le développement et l'élaboration d'un prétraitement de la cellulose par l'intermédiaire des liquides ioniques afin de modifier la cellulose et ainsi permettre des modifications chimiques avec des conditions plus douces, plus respectueuses de l'environnement.

Enfin, les liquides ioniques sont difficiles à obtenir purs et sont très coûteux à obtenir, il est donc difficilement imaginable de les utiliser comme réactif de traitement en industrie. Par ailleurs, nous allons donc étudier la possibilité d'employer un solvant ionique pour dissoudre et modifier la cellulose. Nous allons donc étudier l'efficacité du (pré) traitement de la cellulose par un solvant ionique, sa récupération, sa pureté mais également la répétabilité de la dissolution.

Remerciements

Je remercie en premier lieu toute l'équipe du CRML pour son accueil au sein du centre de recherche, leur convivialité, leur engouement, leur disponibilité et leur investissement au quotidien.

Je remercie François Brouillette pour m'avoir permis d'effectuer mon stage au sein du CRML en accord avec l'université de Limoges, et plus précisément les professeurs Rachida Zerrouki et Céline Faugeron pour m'avoir permis de faire ce stage inoubliable.

Je remercie mon directeur de stage Daniel Montplaisir pour la supervision de mes travaux et ces conseils.

Je tiens à remercier mon tuteur Amadou Diop pour m'avoir supporté durant toute la durée de mes recherches, pour ces conseils, sa convivialité, sa disponibilité (malgré ses propres travaux et ceux de Nabil !) et sa bonne humeur.

Un grand merci aux autres professeurs présents et tous les techniciens (Jocelyn, Agnès, Michel, ...).

Enfin, un grand merci aux autres étudiants, chercheurs pour leur sympathie et leur patience, pour leur conseil au quotidien. Merci à Dan, Gym, André, Alexandre, Stéphane, François, Catherine, Mathieu...

Je remercie la chaire de recherche Kruger pour le financement de mes travaux.

Et aussi, un grand merci aux québécois rencontrés tout au long du séjour pour leur accueil et leur sympathie et aussi pour m'avoir permis de découvrir, avec ma « blonde », les beaux décors canadiens.

MAI 2012

Résumé

De nos jours, avec la raréfaction des ressources fossiles, le développement de procédés entrant dans le cadre de la chimie verte s'accroît. De plus, ces procédés utilisent comme ressources, des matériaux d'origine végétale, abondants et biodégradables.

Au cours de ces 20 dernières années, la littérature utilisant les liquides ioniques (LI) connaît une importante croissance. Ces solvants sont de plus en plus employés dans des réactions chimiques classiques. Cependant le coût de leur synthèse en fait un solvant réactionnel cher dont l'application en tant que tel dans l'industrie ne peut être raisonnablement envisagée.

Ces liquides ioniques permettent la dissolution des matériaux lignocellulosiques (lignine ou cellulose) et possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes. Nous savons également que la dissolution de la cellulose par des procédés d'hydrolyse classique s'effectue dans des conditions dures, dues à la structure cristalline de la cellulose, (fortes concentrations en acide) qui paraissent limitées pour une utilisation à grande échelle. Il est donc nécessaire de rechercher des méthodes moins onéreuses et plus efficaces écologiquement.

S'appuyant sur des recherches démontrant que la dissolution de la cellulose dans les LI, diminue la cristallinité de la cellulose, nous allons chercher à démontrer au cours de ces travaux, la possibilité d'utiliser les LI comme moyen de prétraitement pour la dissolution de la cellulose. Nous allons nous attacher à dissoudre la cellulose, et à étudier les proportions pouvant être dissoutes. Puis nous chercherons à récupérer puis à réutiliser ces LI. Enfin nous cherchons à caractériser les modifications apportées à notre cellulose.

Mots Clés

liquide ionique, cellulose, cristallinité, réactivité, dissolution, régénération, non-solvant, purification, prétraitement, zone amorphe.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Mots Clés.....	iv
Table des Matières.....	v
Liste des Figures.....	ix
Liste des Tableaux.....	xi
Liste des Équations.....	xii
Liste des Abréviations.....	xiii
Chapitre 1 - Introduction et problématiques.....	1
Chapitre 2 - Présentation bibliographique.....	3
2.1 Composition du bois.....	3
2.1.1 Les hémicelluloses.....	3
2.1.2 La lignine.....	4
2.1.3 La cellulose.....	5
2.1.3.1 Structure.....	6
2.1.3.2 Structure secondaire.....	7
2.1.3.3 Structure tertiaire.....	7
2.1.3.4 Chimie de la cellulose.....	9
2.1.3.5 Modifications chimiques de la cellulose.....	9
2.1.3.6 L'intérêt de la cellulose.....	10
2.2 Les liquides ioniques.....	12
2.2.1 Un peu d'histoire.....	14
2.2.2 Synthèse.....	16
2.2.2.1 Synthèse par substitution nucléophile.....	17
2.2.2.2 Synthèse par réaction acide-base.....	18

2.2.2.3	Synthèse par échanges d'ions	18
2.2.2.4	Comparaison des différentes synthèses	19
2.2.3	Purification	19
2.2.4	Propriétés physico-chimiques	20
2.2.4.1	Généralités sur les LI.....	21
2.2.4.2	Point de fusion, transition vitreuse et domaine liquide.....	22
2.2.4.3	Densité et viscosité.....	23
2.2.4.4	Toxicité	24
2.2.4.5	Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique.....	24
2.2.4.6	Stabilité chimique et acidité.....	24
2.2.4.7	Polarité	25
2.2.4.8	Solubilité	25
2.2.4.9	Récupération de la cellulose dissoute.....	26
2.2.4.10	Conclusions sur les LI.....	27
2.3	Objectifs.....	30
Chapitre 3 - Matériels et Méthodes.....		31
3.1	Réactifs et Solvants.....	31
3.2	Matériels	31
3.2.1	Cellulose Kraft* (CK).....	31
3.2.2	Cellulose Micro-Cristalline (CMC).....	32
3.3	Préparations et Réactions.....	32
3.3.1	Préparation des échantillons Kraft et CMC	32
3.3.2	Dissolution sous agitation/incubation.....	32
3.4	Purification /séparation	33
3.4.1	Précipitation de la cellulose	33
3.4.2	Agitation	33
3.4.3	Filtration	33
3.4.4	Centrifugation.....	34
3.4.5	Évaporation.....	34

3.5	Spectroscopie Infrarouge	35
3.6	Diffraction aux rayons X.....	36
3.7	Analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	36
3.8	Microscopie à balayage électronique (MEB).....	37
3.9	Analyse ThermoGravimétriques (ATG)	38
3.10	Synthèse des liquides ioniques.....	38
3.10.1	Sel de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (1): [C ₄ C ₁ Im] [Cl ⁻] ou C4	39
3.10.2	Sel de méthane sulfonate de 1-butylpyrrolidinium (2): BPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	39
3.10.3	Sel de méthane sulfonate de 1-éthylpyrrolidinium (3): EPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	40
3.10.4	Sel de méthane sulfonate de 1-méthylpyrrolidinium (4): MPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	40
3.11	Synthèse de liquides ioniques à polarité commutable (LIPC)	41
3.11.1	Synthèse de LIPC à partir d'octanol	41
3.11.2	Synthèse de LIPC à partir d'heptanol	41
3.11.3	Synthèse de LIPC à partir d'hexanol	42
3.11.4	Synthèse de LIPC à partir de butanol.....	42
3.12	La dissolution et précipitation de la cellulose.....	42
3.12.1	Dissolution au four	43
3.12.2	Dissolution à l'incubateur	43
3.12.3	La précipitation de la cellulose dissoute	43
Chapitre 4 - Résultats		46
4.1	Synthèse des liquides ioniques.....	46
4.1.1	Sel de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (1): [C ₄ C ₁ Im] [Cl ⁻] ou C4	46
4.1.2	Sel de méthane sulfonate de 1-butylpyrrolidinium (2): BPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	48
4.1.3	Sel de méthane sulfonate de 1-éthylpyrrolidinium (3): EPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	50
4.1.4	Sel de méthane sulfonate de 1-méthylpyrrolidinium (4): MPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]	51

4.2	Synthèse de liquides ioniques à polarité commutable (LIPC)	52
4.2.1	Avec l'heptanol ($C_7H_{16}O$).....	54
4.2.2	Avec l'hexanol ($C_6H_{14}O$).....	54
4.2.3	Avec le butanol ($C_4H_{10}O$).....	55
4.2.4	Caractéristiques à retenir	56
4.3	Dissolution et précipitation de la cellulose	56
4.3.1	Dissolution de la cellulose	56
4.3.1.1	Nature du liquide ionique.....	57
4.3.1.2	Concentration de la cellulose	58
4.3.1.3	Nature de la cellulose	59
4.3.2	Précipitation de la cellulose	60
4.3.2.1	Nature du non-solvant	61
4.3.2.2	Condition de précipitation.....	62
4.3.3	Répétitions des dissolutions et récupération des LI.....	63
4.3.3.1	Essais à partir du $C_4C_{1im}[Cl^-]$	64
4.3.3.2	Essais à partir des LI basés sur la pyrrolidine : LI PL	68
4.3.4	Essais de solvants azéotropes	69
4.3.5	Estimation de pertes en LI	74
4.3.6	Analyses XPS	74
4.4	Caractérisations de la cellulose régénérée	78
4.4.1	Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)	78
4.4.2	Analyses aux rayons X.....	81
4.4.3	Les analyses XPS.....	85
4.4.4	Informations à retenir de ces analyses	89
	Conclusions.....	91
	Bibliographie.....	94
	Annexes (spectres)	109

Liste des Figures

Figure 2.1	Représentation conventionnelle de l'hémicellulose [8]	4
Figure 2.2	Représentation conventionnelle de la lignine [].....	5
Figure 2.3	Représentation de la cellulose.....	6
Figure 2.4	Liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires au sein de la cellulose.....	8
Figure 2.5	Morphologie de la cellulose.....	8
Figure 2.6	Modifications chimiques selon la structure du polymère	10
Figure 2.7	Exemples de cations dans les LI	13
Figure 2.8	Sel d'heptadichloroaluminate	14
Figure 2.9	Synthèse du $C_4C_1im[Cl^-]$	17
Figure 2.10	Synthèse de LI par réaction acido-basique.....	18
Figure 2.11	Réaction par échange d'ions.....	18
Figure 2.12	Action de l'anion dans l'ouverture de la cellulose.....	28
Figure 3.1	Spectromètre XPS.....	37
Figure 3.2	Synthèse du $[C_4C_1Im][Cl^-]$	39
Figure 3.3	Réaction du BPL $[CH_3SO_3^-]$	39
Figure 3.4	Réaction du EPL $[CH_3SO_3^-]$	40
Figure 3.5	Réaction du MPL $[CH_3SO_3^-]$	40
Figure 3.6	Synthèse du LIPC.....	41
Figure 3.7	Étape de dissolution de la cellulose CK.....	42
Figure 4.1	Spectre RMN ¹ H 1 ^{ère} synthèse du LI C4.....	47
Figure 4.2	Spectre RMN ¹ H 2 ^{ème} synthèse du LI C4.....	48
Figure 4.3:	spectre RMN ¹ H du LI BPL $[CH_3SO_3^-]$	49
Figure 4.4:	spectre RMN ¹ H du LI EPL $[CH_3SO_3^-]$	50
Figure 4.5	Spectre RMN ¹ H du LI MPL $[CH_3SO_3^-]$	51
Figure 4.6	Représentation moléculaire du DBU	53
Figure 4.7	Spectre FT-IR du DBU	53
Figure 4.8	Exemple de dissolution de cellulose.....	57
Figure 4.9	Protocole de dissolution de la cellulose et de récupération du LI.....	63
Figure 4.10	RMN ¹ H du LI C4 avant dissolution.....	67

Figure 4.11	RMN ¹ H du LI C4 après 3 dissolutions et régénérations avec le H ₂ O.....	67
Figure 4.12	RMN ¹ H du LI C4 après 3 dissolutions et régénérations avec le MeOH.....	68
Figure 4.13	Spectre FT-IR du LI C4	70
Figure 4.14	Spectre RMN ¹ H du LI C4 après régénération par eau-CH ₂ Cl ₂	72
Figure 4.15	Spectre RMN ¹ H du LI C4 après régénération par AcEt-MeOH.....	72
Figure 4.16	Mécanisme de dissolution de la cellulose	74
Figure 4.17	XPS de la cellulose avant dissolution.....	75
Figure 4.18	XPS de la cellulose régénérée après dissolution.....	75
Figure 4.19	XPS des chlores présents dans la cellulose régénérée	76
Figure 4.20	XPS des chlores présents dans le LI d'origine.....	77
Figure 4.21	Analyse XPS de la cellulose avant dissolution.....	78
Figure 4.22	ATG de CK 1ère dissolution	79
Figure 4.23	ATG de CK 2ème dissolution.....	79
Figure 4.24	ATG de CK 3ème dissolution.....	80
Figure 4.25	Comparaison des ATG de CK selon la dissolution	80
Figure 4.26	Comparaison des analyses rayons X de la cellulose CK et de ses celluloses régénérées	83
Figure 4.27	Comparaison des analyses rayons X de la cellulose CMC et de ses celluloses régénérées	84
Figure 4.28	MEB de cellulose avant et après dissolution dans LI	84
Figure 4.29	Analyse XPS de la cellulose avant dissolution (pic des carbones).....	85
Figure 4.30	Analyse XPS de la cellulose régénérée (pic de carbones)	86
Figure 4.31	Analyse XPS de la cellulose avant dissolution (pic des oxygènes)	86
Figure 4.32	Analyse XPS de la cellulose régénérée (pic des oxygènes).....	87

Liste des Tableaux

Tableau 2.1	Teneur en cellulose de quelques espèces végétales	6
Tableau 2.2	Exemples de modification des polysaccharides.....	11
Tableau 2.3	Exemples d'anions dans les LI	13
Tableau 3.1	Produits chimiques utilisés	31
Tableau 3.2	Conditions expérimentales d'évaporation	44
Tableau 4.1	Tableau récapitulatif des analyses RMN ¹ H du C ₄ C ₁ im [Cl ⁻].....	47
Tableau 4.2	Résultats RMN ¹ H du BPL[CH ₃ SO ₃ ⁻].....	49
Tableau 4.3	Résultats RMN ¹ H de l'EPL[CH ₃ SO ₃ ⁻]	50
Tableau 4.4	Résultats RMN ¹ H du MPL[CH ₃ SO ₃ ⁻].....	52
Tableau 4.5	Récapitulatif des essais de dissolution.....	57
Tableau 4.6	Essais de répétabilité avec le LI C4	64
Tableau 4.7	Paramètres d'évaporation	73
Tableau 4.8	Comparaison des températures de dégradation de la cellulose par ATG.....	81
Tableau 4.9	Groupelements fonctionnels des celluloses par XPS.....	88
Tableau 4.10	Influence du non-solvant sur la nature des liaisons.....	89

Liste des Équations

$\text{CuCl(s)} + \text{Et}_3\text{NHCl(s)} \rightarrow \text{Et}_3\text{NHCuCl}_2\text{(l)}$ Eq. 2.1	14
$\text{C}_n\text{C}_m \text{ im } [\text{X}^-]$. Eq. 2.2	20
$\text{RPL } [\text{X}^-]$ Eq. 2.3	20

Liste des Abréviations

ATG:	Analyse ThermoGravimétrique
BPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]:	Methyl sulfonate de ButylPyrrolidinium
LI :	Liquide Ionique
C ₄ C ₁ im[Cl ⁻] :	Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium
C ₆ C ₁ im[Cl ⁻] :	Chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium
CK :	Cellulose Kraft
CMC :	Cellulose Micro-Cristalline
DBU :	1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undecène
DSC:	Calorimétrie différentielle
EPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]:	Methyl sulfonate d'EthylPyrrolidinium
éq :	Equivalent
FAO:	Organisation des Nations Unies pour l'Agriculture et l'Alimentation
FT-IR :	Infra-Rouge à Transformée de Fourier
HEC:	HydroxyEthylCellulose
HX :	Halogénure d'acide
IR :	Infra-Rouge
IRH :	Institut de Recherche sur l'Hydrogène
LH :	Liaisons Hydrogènes
LIPC :	Liquide Ionique à Polarité Commutable
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MLC :	Matières LignoCellulosiques
MPL [CH ₃ SO ₃ ⁻]:	Methyl sulfonate de MethylPyrrolidinium

MY:	Acide de Lewis
NaCMC :	Sel de sodium de carboxyméthylcellulose
OTf :	O-Triflate
OTs:	O-Tosyle
PL :	Pyrrolidinium
PPM :	Partie Par Millions
RMN ¹ H :	Résonance Magnétique Nucléaire du Proton
RPM :	Rotation Par Minute
THF :	TétraHydroFuranne
UQTR :	Université du Québec à Trois Rivières
UV:	Ultra-Violet
XPS :	Spectroscopie Photoélectronique aux rayons X

Chapitre 1 - Introduction et problématiques

Généralement, l'industrie papetière conçoit de nouveaux grades de papiers, plus spécifiques, afin de reconvertir une partie de la non-production en papier journal et ainsi de diversifier ses produits pour rester compétitive. Cette approche n'est cependant plus rentable dans le contexte actuel. En effet, même les produits hautement spécialisés tels que les papiers supercalandrés et couchés voient leur demande fortement diminuée et par conséquent leur prix s'effondrer.

Actuellement, pour faire face à la non-rentabilité des produits de haute spécialisation, les papeteries canadiennes (et même européennes) doivent se tourner vers le développement et l'élaboration de produits pouvant s'implanter dans les marchés non-traditionnels. De plus, selon l'Organisation des Nations Unies pour l'Agriculture et l'Alimentation (FAO), l'industrie forestière, plus particulièrement l'emploi, s'attend à ressentir le contrecoup de la crise économique, et plus particulièrement l'Amérique du Nord, malgré des ressources importantes, dans la dernière édition de son rapport biannuel sur la « Situation des forêts du monde 2011 » [1].

Cependant, la peur de l'effondrement de ces marchés peut se révéler être un moteur de recherche et d'investissement pour les industries papetières et forestières, si les états s'engagent durablement sur la voie d'une économie verte. Ainsi, cette crise pourrait être source d'opportunités pour ces secteurs. Selon les experts de l'industrie forestière, la relance repose sur l'essor de la bioraffinerie forestière. La convergence des papeteries vers la bioraffinerie est possible avec des biotechnologies et des bioproduits capables de transformer les biomasses forestières fraîches, résiduelles ou destinées, en bioénergie (bio-charbon, syn-gaz ou bio-huile), biocarburants (bioéthanol de seconde génération) ou autres bioproduits commerciaux (produits chimiques, intermédiaires de synthèse chimique). Ces produits devront avoir un bilan carbone inférieur aux produits d'origine pétrolière. Les technologies de transformation sont des outils bien développés dont les papeteries peuvent bénéficier pour l'obtention de bioproduits capables d'investir de nouveaux marchés mais ayant également des débouchés prometteurs (cosmétiques,

pharmaceutiques, automobiles...). Également, ces bioproduits devront remplacer les produits pétrochimiques dans les procédés papetiers et industriels.

Actuellement, le bioraffinage utilise des matières premières dites de première génération. Il s'agit principalement de sucrose (canne à sucre, betterave), d'amidon (maïs et autres céréales) et d'huile végétale (colza, tournesol).

Le sucrose et l'amidon sont très largement employés pour la production de biocarburant (bioéthanol). Du fait de leur teneur en sucres réducteurs, ils sont facilement séparés par hydrolyse et par conséquent, une simple étape de fermentation permet l'obtention de bioéthanol [2]. Le sucrose est un disaccharide qui s'hydrolyse facilement dans l'eau. L'amidon est principalement composé d'amylose et d'amylopectine. Il s'hydrolyse efficacement en utilisant des enzymes peu coûteuses ou en employant des conditions chimiques relativement douces [3]. Les liaisons directes entre l'amylose et l'amylopectine confèrent à l'amidon une structure étroite fibrillaire, limitant le nombre de liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires, ce qui facilite son hydrolyse. Cependant, il subsiste plusieurs inconvénients quant à l'emploi de ces matières. Le détournement de terres arables de haute qualité destinées aux cultures alimentaires, à des fins énergétiques, provoque l'inflation du coût des denrées alimentaires essentielles, par exemple, le riz en Asie ou le maïs au Mexique. Ceci est la principale limite quant à l'exploitation à plus grande échelle de ces matières pour les bioproduits futurs.

Le développement de procédé employant des matières premières de seconde génération (matières lignocellulosiques MLC) élimine ce problème à la source. Il n'existe aucun lien direct entre les MLC et la production de denrées alimentaires. C'est pour cela que les MLC apparaissent comme une ressource intéressante et abondante. Cependant, les traitements chimiques appliqués sur les MLC sont durs à l'heure actuelle (forte concentration, traitement toxique, ...). Notre travail consistera donc à étudier les modifications appliquées à la cellulose par un prétraitement (dissolution) de la cellulose par les liquides ioniques. Nous étudierons la possibilité de récupération et de réutilisation de ces solvants.

Chapitre 2 - Présentation bibliographique

Les MLC apparaissent donc idéales pour le développement et l'élaboration de bioproduits. En effet, elles possèdent des propriétés proches, voire meilleures que l'amidon et autres sucres. Pouvant être d'origines forestière (bois, écorce), agricole (épis, tiges, feuilles, ...), papetière, industrielle ou encore communale (déchets verts), les MLC n'entrent nullement en conflit avec les besoins alimentaires de l'Homme.

Les MLC se composent de polysaccharides, aussi appelés polyosides. Ce sont des polymères composés de plusieurs monosaccharides, ou oses, reliés entre eux par des liaisons glycosidiques, et de formule brute $[C_x(H_2O)_{x-1}]_n$.

Les polysaccharides proviennent principalement des végétaux (amidon, pectine, cellulose), mais il existe aussi des sources algale (agar), bactérienne (xanthane) ou animale (chitine) [4].

2.1 Composition du bois

La matière lignocellulosique se compose principalement de cellulose (45-50%), de lignine (30-35%) et d'hémicelluloses (20-25%). Au Québec, elle est disponible principalement par le bois de nos forêts. On estime à 30,5 millions de mètres cubes par an, les possibilités forestières pour la période s'étalant des années 2008 à 2013 [5]. Le développement d'écoproduits nécessite l'extraction et la transformation de produits chimiques contenus dans la matière ligneuse.

2.1.1 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides complexes, pouvant être extraites à l'aide de solutions alcalines [6]. Elles jouent un rôle de pontage entre les fibres de cellulose (principalement zone amorphe). Il s'agit d'un polymère branché avec différents types de sucres. Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose ne contient pas que des glucoses anhydres.

En plus du glucose, les monomères de l'hémicellulose peuvent être du xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose.

Le xylose est le sucre le plus souvent représenté (Figure 2.1) mais les acides mannuronique et galacturonique sont souvent présents [7]. Les hémicelluloses regroupent les polysides tels que le xylane, le glucomannane ou encore le xyloglucane. Ils sont de degré de polymérisation inférieur à la cellulose et sont donc plus facilement hydrolysables.

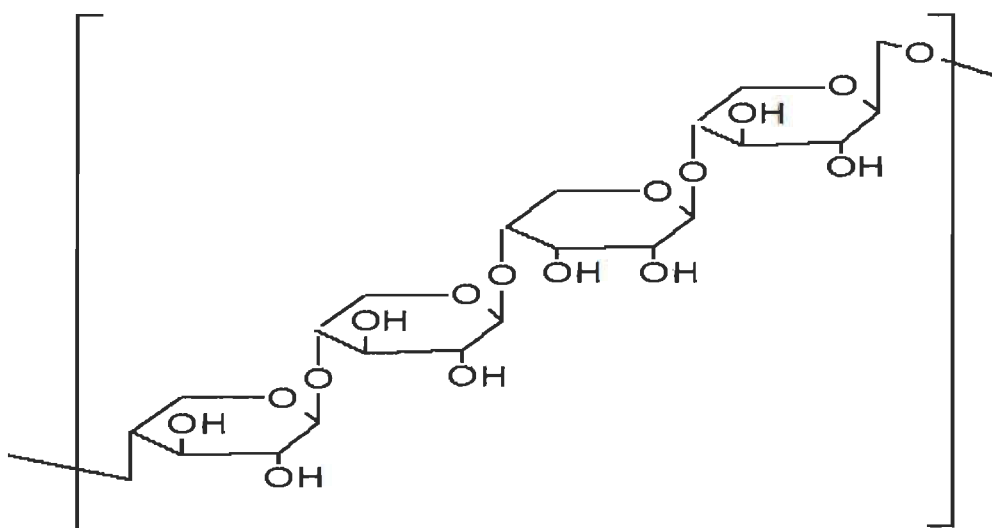


Figure 2.1 Représentation conventionnelle de l'hémicellulose [8]

2.1.2 La lignine

Il s'agit d'un polymère complexe tridimensionnel hydrophobe (Figure 2.2), dont l'unité de base est le phénylpropane et qui possède une teneur élevée en carbone (>50%). Selon les origines des MLC, ce réseau peut avoir une composition très différente et avoir une structure changeante.

La lignine se localise principalement dans les structures intercellulaires, assurant une cohésion structurale aux MLC. On en trouve cependant une quantité significative à l'intérieur des cellules. Ainsi, la résistance mécanique est accrue ce qui limite son élasticité.

La lignine représente environ 25% du poids du bois sec [8]. En effet, la lignine est le deuxième biopolymère renouvelable le plus abondant sur Terre, après la cellulose. Ces

deux dernières représentent plus de 70% de la biomasse totale. Cela explique l'intérêt grandissant autour de la lignine, pour valoriser ce polysaccharide autrement que pour du bois d'œuvre ou en tant que combustible (liqueur noire papetière).

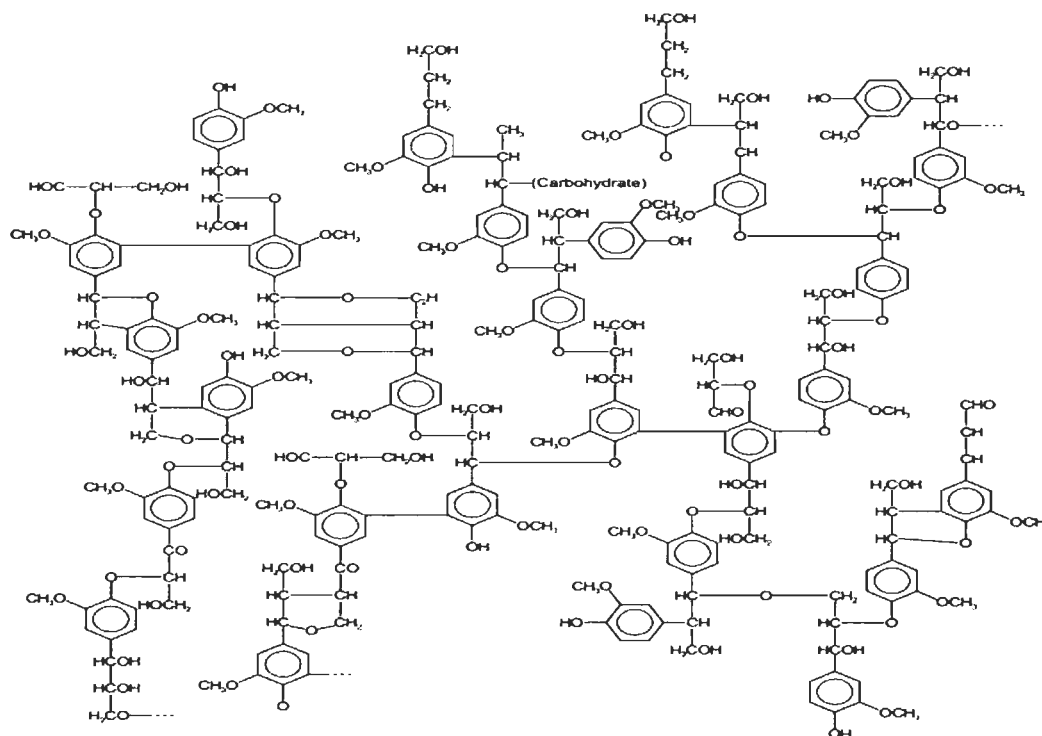


Figure 2.2 Représentation conventionnelle de la lignine [9]

2.1.3 La cellulose

La cellulose est la molécule organique naturelle la plus abondante sur Terre. En effet, la quantité annuelle synthétisée par les plantes est estimée à plus de 1500 milliards de tonnes. Elle constitue une importante ressource renouvelable employée dans les domaines du matériau de construction avec le bois, l'industrie textile (coton, lin, chanvre...) et l'industrie papetière. De nos jours, des applications nouvelles sont liées à la modification chimique de la cellulose (films plastiques, production de fibres cosmétiques, films conducteurs, bioéthanol). Dans la nature, les teneurs en cellulose varient selon les espèces [10] (Tableau 2.1).

Différents niveaux de structure sont définis pour les polysaccharides: des niveaux primaire, secondaire et tertiaire. Nous allons vous présenter ces niveaux chez la cellulose.

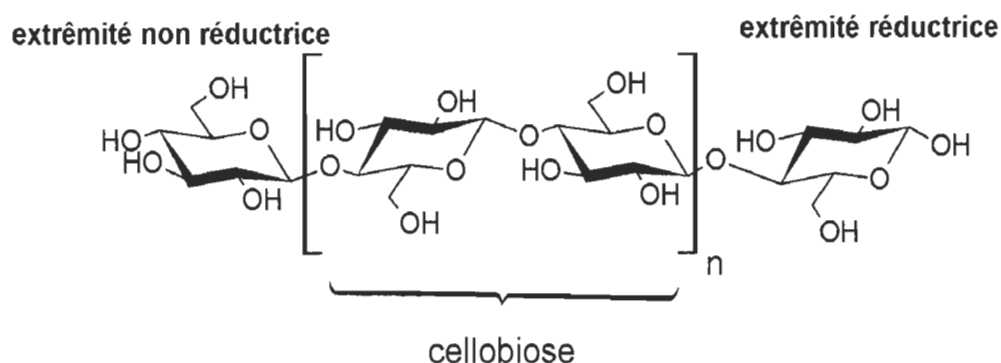
Tableau 2.1 Teneur en cellulose de quelques espèces végétales

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en % de matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bouleau, blé	40-50
Maïs	17-20

2.1.3.1 Structure

2.1.3.1.1 Structure primaire

Cette structure primaire correspond à l'ordre séquentiel des résidus dans les chaînes (nature des sucres (oses), conformations anomériques, ramifications, etc.). La cellulose est un polysaccharide de structure formé d'un motif répétitif linéaire, la cellobiose, lui-même constitué de deux unités α -D-glucopyranoses reliées entre elles par des liaisons α (1 \rightarrow 4). En bout de chaîne se trouvent deux extrémités différentes. L'extrémité non réductrice est appelée ainsi car le carbone anomérique est engagé dans une liaison glycosidique α (1 \rightarrow 4). L'extrémité réductrice du polymère, quant à elle, correspond à l'unité glucose dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique (Figure 2.3).

**Figure 2.3 Représentation de la cellulose**

Ainsi, il peut y avoir un équilibre entre la forme hémiacétal et la forme aldéhyde, uniquement du côté de l'extrémité réductrice. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse de la cellulose, après hydrolyse et dérivatisation montre que cette macromolécule, et ce quelque soit sa taille, est constituée à plus de 95% d'unité glucosidique. On ne peut toutefois pas exclure que certains sucres, de type galactose et xylose, soient incorporés en petite quantité dans le polymère.

2.1.3.2 Structure secondaire

Elle définit la géométrie adoptée par la chaîne polysaccharidique dans l'espace. Dans la cellulose, les liaisons glycosidiques de type β (1 \rightarrow 4) limitent significativement les possibilités de rotation des unités glucidiques consécutives. Des études structurales par spectroscopie IR, RMN et RX ont permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen [11]. Ce phénomène est dû aux liaisons hydrogènes intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle fixé sur le carbone 3'.

La structure secondaire de la cellulose peut donc être assimilée à une hélice à 2 résidus par tour, avec un pas de 1,04 nm et une translation axiale de 0,52 nm par résidu. Sur la Figure 3, seulement 4 unités glucoses sont représentées, mais en réalité la longueur des molécules de cellulose est beaucoup plus importante. Elle peut varier de 300 à plus de 10 000 résidus (soit un peu plus de 10 micromètres de longueur).

2.1.3.3 Structure tertiaire

Elle décrit la manière dont les différentes chaînes s'assemblent pour former des édifices plus complexes. L'organisation tridimensionnelle de la cellulose est conditionnée par la présence ou l'absence de liaisons hydrogènes intermoléculaires (Figure 2.4).

Ces liaisons, combinées avec d'autres liaisons secondaires, provoquent une agrégation de certaines portions de la chaîne moléculaire, allant de la géométrie parfaite (cristalline) à la géométrie aléatoire (régions amorphes). La cellulose présente donc deux états d'ordre, où coexistent des domaines cristallins et des domaines amorphes (Figure 2.5).

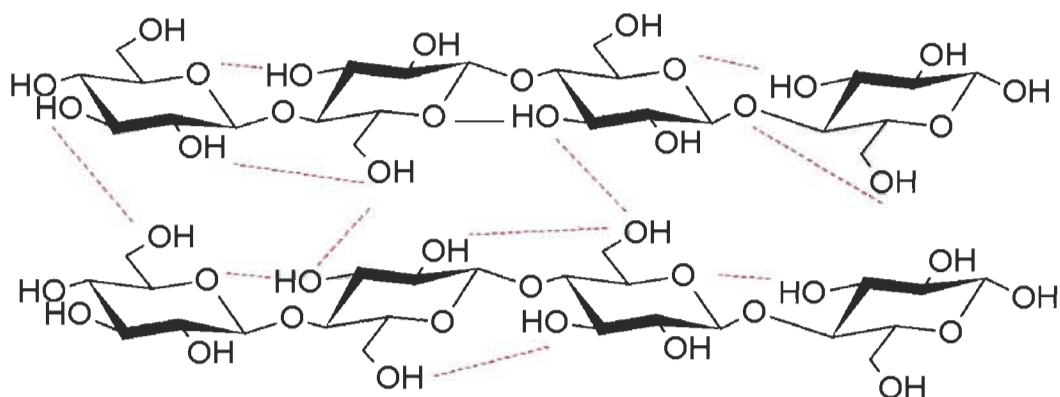


Figure 2.4 Liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires au sein de la cellulose

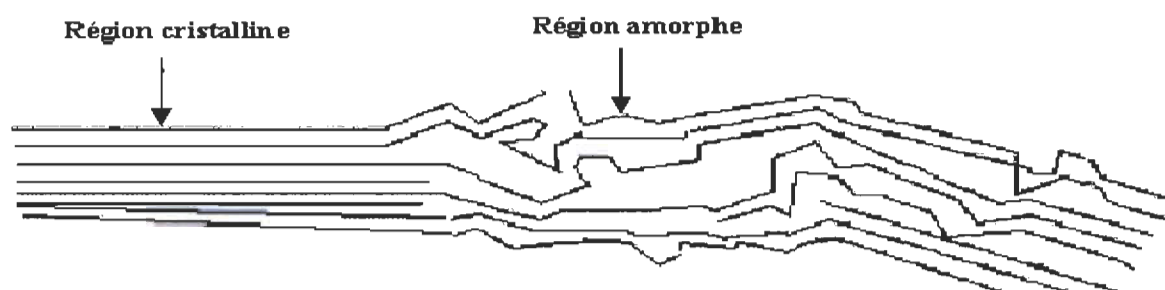


Figure 2.5 Morphologie de la cellulose

Hearle a décrit ce modèle comme fibrillaire frangé ou « fringed fibril model » en 1958. Il présente les zones cristallines sous forme de franges, faites d'un empilement des chaînes macromoléculaires. Les régions amorphes, quant à elles, sont constituées d'un empilement irrégulier hélicoïdal obtenu par la rupture totale des liaisons hydrogènes intermoléculaires et la rupture partielle des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

Le degré de cristallinité dépend de l'origine de la cellulose et des prétraitements subis. La présence de ces liaisons hydrogènes, inter et intramoléculaires, rend la cellulose insoluble dans l'eau ainsi que dans la majorité des solvants organiques. En raison de cette solubilisation complexe, la chimie effectuée sur la cellulose est rendue difficile. En effet, les réactions se font dans un milieu hétérogène (une phase liquide contenant le solvant et une phase solide : la cellulose). Cependant, de nombreuses réactions sur la cellulose sont possibles.

2.1.3.4 Chimie de la cellulose

La cellulose peut être considérée comme un polyol présentant des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires avec des régions plus ou moins cristallines. Compte tenu de cette structure assez particulière, la cellulose possède des propriétés chimiques spécifiques, qui sont non seulement dépendantes de sa structure supramoléculaire, mais également de la réactivité relative de chaque groupe hydroxyle des unités glucoses.

À l'origine, la cellulose a été modifiée chimiquement uniquement dans le but de la solubiliser. En effet, son insolubilité constituait un obstacle majeur à son utilisation dans de nombreuses applications industrielles. Depuis, les principaux dérivés commerciaux de ce polysaccharide sont des esters et des éthers de cellulose qui sont solubles dans l'eau et/ou les solvants organiques. Ils sont formés par la réaction entre un hydroxyle de l'unité glucidique et un groupement substituant. Par conséquent les liaisons hydrogènes inter- et intramoléculaires présentes dans la cellulose sont perturbées, ce qui a une conséquence directe sur la solubilité du polymère. Par ailleurs, la molécule ainsi modifiée peut présenter un caractère amphiphile.

D'autres voies de modification existent, en particulier les éthérifications et les substitutions nucléophiles. Les groupes hydroxylés sont alors remplacés par des fonctions halogène, amine, azide, imine, thiol, ou phosphine. Ces transformations ont donné lieu à de très nombreuses applications industrielles. Celles-ci varient suivant la nature des composés formés, mais également selon l'importance de la substitution. Aujourd'hui, deux éthers de cellulose sont largement utilisés dans l'industrie cosmétique; l'hydroxyéthylcellulose (HEC), et le sel de sodium de carboxyméthylcellulose (NaCMC).

2.1.3.5 Modifications chimiques de la cellulose

Les polysaccharides présentent un large éventail de structures primaires et de conformations. Leur omniprésence et leurs divers rôles dans les systèmes biologiques sont un témoignage de leur large gamme de fonctionnalités. Il est connu depuis le XIX^{ème} siècle que les polysaccharides, dont la cellulose, modifiés peuvent mener à des molécules d'intérêt dans de nombreux domaines. Il est possible d'effectuer sur les polymères naturels toutes les modifications relatives aux alcools et polyols, aux cétales et

acétals, et à moindre niveau aux fonctions aldéhydes par l'extrémité réductrice du polymère (Figure 2.6).

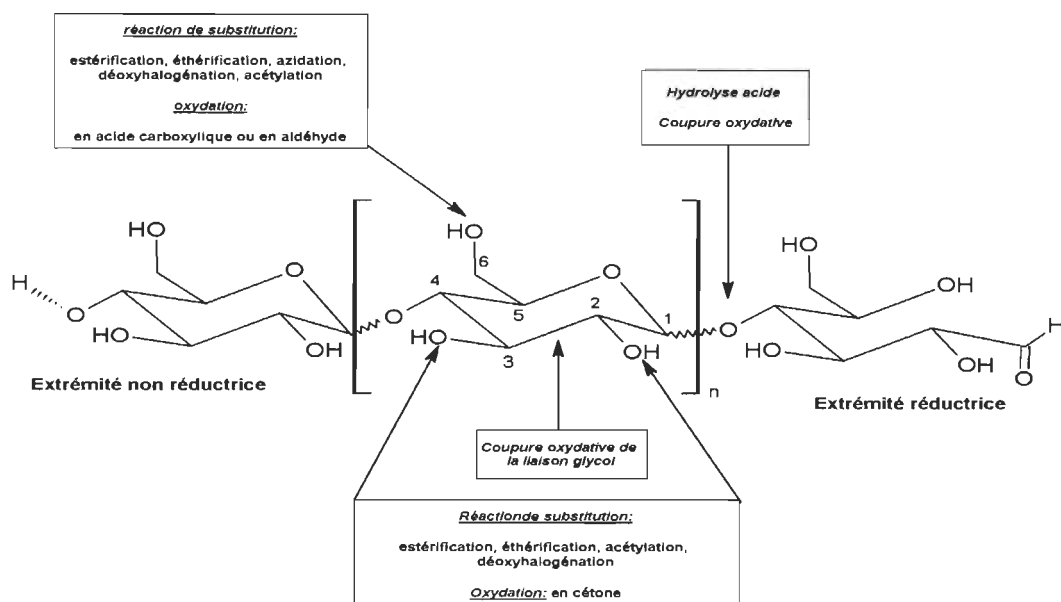


Figure 2.6 Modifications chimiques selon la structure du polymère

En outre, des ruptures de liaisons C-C permettent de mener à une modification du squelette osidique. Quelques réactions appliquées à la cellulose sont présentées dans le Tableau 2.2.

2.1.3.6 L'intérêt de la cellulose

Comme l'amidon, la cellulose est un polymère de glucose. Cependant, sa structure chimique se compose d'un nombre important de liaisons hydrogènes, de liens intermoléculaires mais également intramoléculaires. Certaines parties de la cellulose sont dites cristallines. Ce sont des zones très organisées où il est rendu difficile d'interagir chimiquement, au contraire des zones amorphes (peu organisées donc plus facilement pénétrables).

Finalement, la cellulose est 100 fois plus difficile à hydrolyser que l'amidon [12]. Il est donc nécessaire de la dépolymériser afin d'utiliser ses sous-produits et de les transformer en bioproduits par diverses applications chimiques. La principale difficulté se situe donc

au niveau de l'hydrolyse de la cellulose (voire des MLC), qui généralement s'effectue par hydrolyse acide ou basique de façon conventionnelle [13 14].

Tableau 2.2 Exemples de modification des polysaccharides

Réaction chimique	Observation	Réactifs utilisés	Référence
Substitution	Éthérification	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COCl}$	Gourson et <i>coll.</i> [15]
Oxydation	Coupure oxydative des <i>vic</i> -diols	NaIO_4	Fredon et <i>coll.</i> [16]
	Oxydation des OH en carboxyles	N_2O_4	Yackel et <i>coll.</i> [17] Painter et <i>coll.</i> [18]

Cependant, l'utilisation de grandes quantités d'acide ou de base crée un effluent très contaminé, et/ou nécessite un système de récupération, de purification et de recyclage complexe et coûteux. De plus en plus, les industries privilégient le développement et l'utilisation d'une chimie dite verte, et par conséquent, de procédés plus propres et donc plus environnementaux, par rapport à cette hydrolyse. Des travaux ont porté sur l'hydrolyse via un acide dilué [19 20].

Néanmoins, cette hydrolyse nécessite d'importantes quantités d'acide minéral (0,4 à 5% par rapport au bois), et des températures supérieures à 200°C. De plus, la récupération de l'acide par un procédé industriel est rendue difficile du fait de sa dilution importante par rapport à une hydrolyse classique (concentration de 65% en acide sulfurique). Nous constatons également une forte dégradation des sous-produits de cette hydrolyse.

Il apparaît donc nécessaire d'imaginer l'emploi d'autres solvants ou d'autres procédés pour réaliser ou faciliter cette hydrolyse de la cellulose (ainsi que des MLC). C'est dans ce but, que les liquides ioniques (LI) sont de plus en plus étudiés et développés. En effet, ces solvants ioniques ont une très grande stabilité thermique et une conductivité calorifique élevée, en plus d'une tension de vapeur quasi-inexistante. Les LI sont faiblement volatils avec des températures de décomposition supérieures à 300°C, ce qui diminue le risque de dégagement gazeux dans l'atmosphère. De même, il est possible d'ajuster, de varier les propriétés physico-chimiques, en jouant sur la nature des ions les

composants. Certaines études montrent que ces solvants peuvent dissoudre des composés organiques et inorganiques.

2.2 Les liquides ioniques

Au cours de 20 dernières années, les liquides ioniques ont investi de manière importante divers domaines de manière importante. En premier lieu, dans l'électrochimie notamment pour le dépôt électrolytique de métaux et pour la confection de batteries. Puis, en génie des procédés avec des utilisations comme thermo-fluides ou tout simplement comme solvant d'extraction ou de séparation. Mais aussi, les LI sont employés en synthèse et en catalyse comme solvants de réaction organiques, catalytiques ou biochimiques.

Depuis les années 1980, l'engouement autour des LI ne cesse d'augmenter. Bien qu'initialement utilisés pour leurs propriétés électrochimiques, de plus en plus de recherches portent sur l'exploitation de ceux-ci. S'agissant de sels, leur conductivité ionique est élevée et leur stabilité chimique est exceptionnelle [21]. Leurs propriétés font que leur utilisation est de plus en plus commune en tant que substituts aux solvants organiques traditionnels dans les réactions chimiques. En effet, le recours à ces solvants dits « verts » devient habituel pour des réactions catalytiques, dans le domaine de la polymérisation et de la solubilisation des macromolécules naturelles (lignine, cellulose).

Trop longtemps considérés comme de simples solvants, les LI présentent des propriétés spécifiques liées à leur composition [22]. Les LI sont une association de cations et d'anions, possédant des points de fusion inférieurs à 100°C, voire même inférieurs à la température ambiante (25°C) [23].

Les anions les plus rencontrés en chimie organique ou chimie organométallique sont Cl^- , Br^- , BF_4^- , PF_6^- (Tableau 2.3) et sont à l'origine de nombreux sels liquides. Quant aux anions organiques tels que CF_3CO_2^- ou CF_3SO_3^- , ils sont très étudiés pour leur efficacité en chimie organométallique mais aussi du fait de leur grande stabilité thermique. D'autres anions, aux propriétés spécifiques, furent développés.

Il s'agit des anions chiraux [24 25] ou des anions fonctionnalisés par des nitriles ou des bases de Lewis [26]. Les sels métalliques sont également à l'étude [27].

Tableau 2.3 Exemples d'anions dans les LI

Anions inorganiques	Anions organiques
F^- , Cl^- , Br^- , I^- BF_4^- , PF_6^- NO_3^- , ClO_4^- $CuCl_2^-$, $ZnCl_3^-$, $SnCl_3^-$	$CH_3CO_2^-$, $CH_3SO_3^-$ $CF_3CO_2^-$ $CF_3SO_3^-$ $N(SO_2CF_3)_2^-$

Concernant les cations, très souvent organiques, ils sont généralement volumineux et dissymétriques. Les ions imidazolium, pyridinium, phosphonium ou encore les ammoniums quaternaires sont les principaux (Figure 2.7). Les plus étudiés sont les LI à base d'ions imidazolium sur lesquels on fait varier la longueur des chaînes carbonées liées aux atomes d'azotes. Récemment, un grand nombre de cations fonctionnalisés ont été développés. Ils peuvent être porteurs de groupements alcools ou éthers [28 29], acides carboxyliques ou esters [30], thiols [31], vinyles et allyles [32 33], alcynes [34], nitriles [35] ou encore amines [36]. La synthèse de cations chiraux [37 38] est également rendue possible.

On a découvert rapidement que ces solvants étaient non inertes vis-à-vis de réactifs mis en jeu au cours des réactions. Ces derniers sont de plus en plus développés. Ils forment une nouvelle classe de solvants très importante, du fait de leur très faible tension de vapeur. La liste des LI ne cesse d'augmenter.

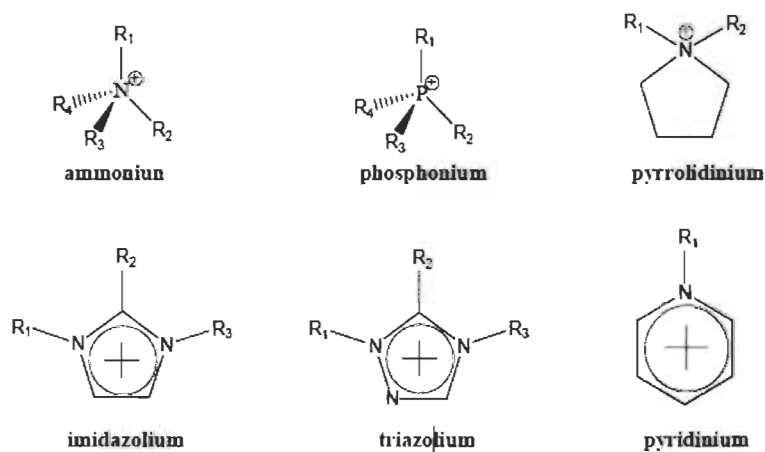


Figure 2.7 Exemples de cations dans les LI

2.2.1 Un peu d'histoire

C'est au courant du XIXème siècle, et plus précisément en 1888, que le premier liquide ionique fut décrit, au cours de la réaction de Friedel et Craft (F&C) entre le benzène et le chlorométhane catalysée par l'acide de Lewis AlCl_3 . Durant cette réaction, une « huile rouge » apparaît. Le professeur Jerry Atwood à l'université du Missouri identifia la structure de cette huile grâce à la RMN. Il s'agit du complexe intermédiaire de la réaction de F&C, qui n'est autre que le sel d'heptadichloroaluminate (Figure 2.8).

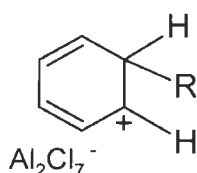


Figure 2.8 Sel d'heptadichloroaluminate

Durant le XXème siècle, de nombreux sels liquides de nitrate d'alkylammoniums furent synthétisés, et plus précisément le nitrate d'éthylammonium en 1914 par Walden. Son point de fusion est de 12°C seulement. C'est à partir de ces découvertes, marquant le début d'une ère nouvelle pour les LI, que des projets d'exploitation virent le jour. Ainsi, ils furent utilisés comme liquides de propulsion des fusils marins. Ces programmes permirent la découverte de sels de nitrate plus complexes [39].

Dans les années 1960, par l'intermédiaire du Pr. John Yoke à l'Université d'état de l'Oregon, les LI connurent un second souffle. En effet, il mit en évidence la formation d'un liquide à partir du mélange de deux solides: le chlorure de cuivre et le chlorure d'alkylammonium. La réaction se faisant selon l'équation 2.1:



Cette découverte permit le développement de nombreux LI qui ne trouveront que la spectroscopie comme application. Également, dès le début de la décennie, l'US Air Force Academy lance un vaste projet, en collaboration avec la National Science Foundation, par le Dr Lowell King puis repris par les Dr John Wilkes et Dr Richard Carlin. Cette étude ayant pour finalité d'optimiser les caractéristiques électrolytiques des batteries

thermiques se composant de sels de chlorures fondus (LiCl-KCl) afin d'en abaisser le point de fusion (355°C). L'élaboration de systèmes basés sur l'utilisation de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium (NaCl/AlCl₃), systèmes complexes, ne seront employés qu'en tant qu'électrolytes de batteries thermiques. De nouveaux cations organiques, moins sensibles à la réduction électrochimique vont être développés.

Ces nouveaux LI, de type chlorure d'aluminium avec un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, sont hydrolysables et conduisent à la formation de gaz corrosif, comme HCl. Il fallut dès lors chercher de nouveaux anions. Ce n'est que dans les années 1990, qu'aboutissent ces recherches avec les sels de dialkylimidazolium associés aux anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, nitrates, sulfates ou encore acétates [40]. L'US Air Force développa par la suite un grand nombre de LI par le biais du Pr Mike Zaworotko et du Dr Joan Fuller [41].

Dans les années 1970, Atwood et coll. à l'Université d'Alabama développèrent les liquides dits « clathrates liquides », en associant différents sels en présence d'un alkyle d'aluminium. Ces derniers furent brevetés pour la liquéfaction du charbon et l'extraction du pétrole de schistes bitumineux.

Les LI ne furent utilisés comme solvant qu'au début des années 1990 [42 43]. Depuis, les LI sont employés dans des domaines aussi divers que variés: synthèse organique, catalyse, spectroscopie, extraction et séparation, et même dans la fabrication de nanomatériaux.

Depuis le début du XXI^{ème} siècle, la nécessité d'élaborer des solvants répondant aux normes de la chimie « verte » motiva le développement des LI. Ainsi, de nombreux industriels développèrent ces procédés : BASF, Merck et Novartis (Allemagne) ou Arkema et l'IFP (France) par exemple.

De nos jours, seulement quelques procédés basés sur les LI sont employés:

le procédé dit DifalsolTM (1995, IFP-Axens) : dimérisation des butènes dans les LI se basant sur les chloroaluminates. Cette méthode permet de recycler le catalyseur à base de nickel, immobilisé dans le LI. De plus, la récupération des produits en fin de réaction est rendue facile. À noter, la diminution des volumes réactionnels, du fait d'une meilleure

conversion et d'une sélectivité 5 fois supérieure en comparaison du procédé existant auparavant [44].

le procédé BASILTM (2003, BASF) : la substitution de la tiréthylamine par l'imidazole comme base de synthèse de phosphites, simplifia le procédé existant du fait que le cation imidazolium se forme spontanément et permet une meilleure récupération des produits [45].

L'optimisation des procédés existants par l'emploi des LI permet un développement important des LI, ainsi que leur intérêt, comme solvants dans l'industrie. Les LI représentent des solvants réactionnels commercialisés [46].

2.2.2 Synthèse

Les LI sont des sels fondus définis comme des matériaux contenant des espèces ioniques, sans aucune molécule neutre, et qui ont des températures de fusion basses, c'est-à-dire inférieures à celle de l'eau (100°C). Idéalement, cette température est de l'ordre de 25°C, soit la température ambiante.

Pour rappel, au cours des siècles, une multitude de LI virent le jour mais cependant, pour certains, leurs utilisations furent brèves du fait de leur instabilité comme les ammoniums (1888-1920) ou les pyridiniums (1930), pour leur coût comme les triazoliums dans les années 1980 qui coûtent très chers (180 \$ CAD pour 5 g). De nos jours, les LI de dernières générations sont basés sur l'emploi des ions imidazoliums.

Il existe différentes façons d'obtenir des LI :

- synthèse par substitution nucléophile
- synthèse par réaction acide-base
- synthèse par échanges d'ions

Il est indispensable de synthétiser de manière la plus pure possible les LI, pour le bon déroulement des réactions dans lesquelles ils seront par la suite utilisés. En effet, ceux-ci ne peuvent par la suite ni être distillés, il faut donc les synthétiser avec précaution.

Ils peuvent néanmoins être par la suite conservés durant une longue période du fait de leur grande stabilité physico-chimique.

2.2.2.1 Synthèse par substitution nucléophile

Il s'agit d'une quaternisation d'une amine par un halogénure d'alcane. Nous pouvons jouer sur l'halogénure (Cl, Br) ou faire varier la longueur de la chaîne alcane.

La substitution nucléophile mettant en jeu les imidazoles ainsi que les halogénures d'alcanes se fait selon la Figure 2.9. Cette réaction conduit avec de bons rendements (80-85%) aux halogénures d'imidazolium correspondants [47 48].

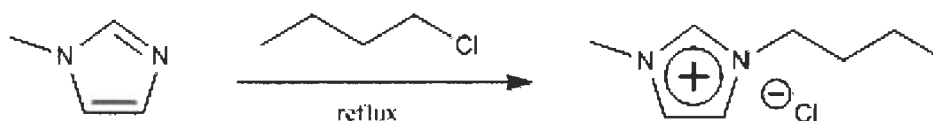


Figure 2.9 Synthèse du C₄C₁im[Cl]

Cette méthode a l'avantage d'employer des réactifs bons marchés (commerciaux). Néanmoins, ces réactifs doivent souvent subir une distillation (ne doivent pas contenir d'eau).

Également, cette réaction nécessite des temps de réaction importants, pouvant aller jusqu'à plusieurs jours pour les chloroalcanes. Ces temps peuvent cependant être diminués par l'utilisation de micro-ondes [49], des ultrasons [50] ou encore sous pression. De plus, la réactivité des halogénures d'alcanes est d'autant plus forte que la taille de l'halogène utilisé a un petit volume. On a alors l'ordre suivant : Cl > Br > I.

Il est important de noter que les fluorures ne peuvent être préparés selon ce procédé. Il est possible de remplacer les halogénures par des triflates (OTf) ou des tosylates (OTs). Du fait de la présence de ces bons groupes partants, il est possible de réaliser cette substitution à température ambiante.

Ces réactions s'effectuent la plupart du temps sans solvant mais à cause des caractères hautement hygroscopiques voire hydrolysables des réactifs, ainsi que des produits, il est indispensable d'effectuer sous atmosphère inerte (sous argon ou azote) cette synthèse.

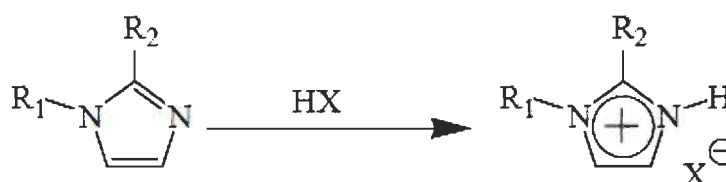
En fin de réaction, afin d'éliminer l'excès de réactif n'ayant pas réagi, une décantation est indispensable. Le sel ainsi synthétisé se trouve être plus dense que les solvants

organiques (réactifs). Avant son utilisation, un traitement sous vide est nécessaire afin d'éliminer toutes traces d'eau ou de produits volatils.

Nous pouvons également effectuer plusieurs lavages du LI avec un solvant non-miscible comme l'acétate d'éthyle [51].

2.2.2.2 Synthèse par réaction acide-base

Il est possible de synthétiser un LI par simple réaction acide-base, c'est à dire en milieu acide (Figure 2.10). Cette protonation des imidazoles par un acide de type HX, conduit directement aux sels désirés.



R_1 et R_2 = alkyl. H

$X = Cl, NO_3, BF_4, PF_6$

Figure 2.10 Synthèse de LI par réaction acido-basique

Cependant, cette réaction est limitée car elle ne permet pas d'obtenir de sels d'imidazolium alkylés en position 3.

2.2.2.3 Synthèse par échanges d'ions

Cette réaction peut s'effectuer de deux façons : soit par traitement direct du sel d'imidazolium par un acide de Lewis MY (Figure 2.11), soit par réaction d'échange par métathèse d'anions. Avec le premier traitement, nous avons formation d'un contre-ion métallique [52 53].

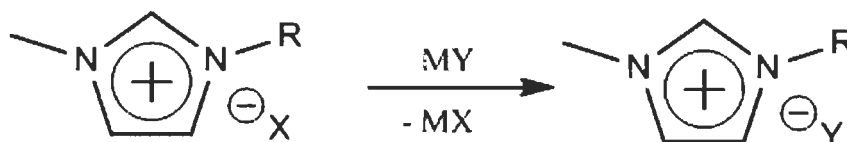


Figure 2.11 Réaction par échange d'ions

Cette réaction est exothermique et doit être réalisée en conditions anhydres. Le second traitement consiste à réaliser l'échange de l'anion du sel d'imidazolium avec un autre sel inorganique. Cette réaction conduit à des LI avec de hauts rendements et une grande pureté. Cependant, ce traitement a pour limite la contamination du LI si l'échange anionique n'est pas complet. De plus, il s'avère très compliqué de retirer le produit MX par la suite.

2.2.2.4 Comparaison des différentes synthèses

La synthèse par réaction nucléophile est la plus propre mais la synthèse par réaction acide-base est la plus rapide. Il est donc indispensable de réaliser le lavage avec le plus grand soin. Les LI obtenus apparaissent incolores bien qu'ils aient une couleur plus ou moins prononcée jaunâtre. Il est nécessaire de les caractériser afin de terminer leur pureté, voire de les purifier si besoin est, avant toute utilisation.

2.2.3 Purification

Il ne faut pas négliger les étapes de purification (lavage, séchage) car il s'avère que ces étapes sont primordiales pour les applications des LI. En effet, un LI contaminé par des impuretés voit ses propriétés modifiées, ce qui peut altérer son action [54 55].

Les LI doivent être synthétisés avec beaucoup de précautions car n'étant pas très volatils, leur distillation, comme moyen de purification n'est envisageable que dans des conditions très dures [56]. Il en est de même pour la chromatographie, du fait que les LI ont tendance à s'absorber sur les surfaces stationnaires [57]. Face à la difficulté à trouver des méthodes de lavage efficaces, il est donc préférable de synthétiser les LI avec la plus grande précision afin de réduire au minimum possible les impuretés éventuelles (eau, réactifs de départ) [58].

Cependant, il est possible et inévitable de quantifier les impuretés présentes dans le LI avant son utilisation. Par exemple, la quantité d'eau peut être déterminée par un dosage Karl-Fischer [59], par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [60], par spectroscopie ultra-violet (UV) ou encore par spectrométrie de masse [61]. Les traces d'halogénures (Cl, Br) peuvent être déterminées avec un test au nitrate d'argent puis

quantifiées par chromatographie ionique par exemple [62]. Un test colorimétrique au chlorure de cuivre (II) permet de détecter toute trace d'imidazole initial [63].

Enfin, après la synthèse, il est indispensable de nommer le LI nouvellement synthétisé. Dans la littérature il n'existe pas une nomenclature spécifique aux solvants ioniques. Il existe cependant une nomenclature en fonction de la famille des cations utilisés. Ainsi, il y a une désignation spécifique des LI à base de l'ion imidazolium suivante :

$$\text{C}_n\text{C}_m \text{ im } [\text{X}^-]. \quad \text{Eq. 2.3}$$

Dans ce cas, n et m sont les longueurs des chaînes carbonées substituant l'imidazole, im renvoie à imidazolium et X^- renvoie à l'anion associé (Cl^- , Br^- , PF_6^- , ...).

De même, les LI à base d'ion pyrrolidinium ont pour écriture :

$$\text{RPL } [\text{X}^-] \quad \text{Eq. 2.4}$$

Ici, R désigne la longueur de la chaîne carbone (M pour méthyl, E pour éthyl, ...), PL étant la désignation de l'ion pyrrolidinium, et enfin X^- renvoie à l'anion associé (Cl^- , Br^- , PF_6^- ...).

Étant donné la grande multiplicité de LI que l'on peut confectionner, trouver une nomenclature regroupant tous les LI semble inévitable et à la fois difficile.

Dans le cadre de notre stage, il est indispensable d'étudier le comportement des LI par rapport à d'autres solvants organiques. En effet, il nous est indispensable de pouvoir trouver des solvants ayant une affinité pour nos LI et qui, par conséquent, permettent de régénérer nos produits.

2.2.4 Propriétés physico-chimiques

Il est important de noter qu'au sein même de la littérature rattachée aux LI, on trouve une somme importante d'information mais également tout et son contraire. De plus, il n'apparaît pas ou peu de revues traitant de la préparation et de la pureté du LI. Il est dès lors rendu difficile de comparer les résultats pouvant être publiés entre les auteurs.

2.2.4.1 Généralités sur les LI

Les LI peuvent dissoudre une grande variété de composés organiques ou inorganiques. Cependant, en comparaison avec les solvants usuels, ils possèdent des effets particuliers en tant que solvant. Ils sont considérés comme des solvants ioniques (ou néotériques).

Leur structure atypique confère à ces solvants des propriétés telles qu'une grande stabilité thermique, une bonne conductivité électrique, une viscosité raisonnable, une tension de vapeur quasiment nulle ainsi qu'une haute conductivité thermique. Ces caractéristiques font que son utilisation peut se faire à des températures élevées avec une bonne dispersion de chaleur, ce qui en fait un milieu réactionnel intéressant pour la chimie verte [64].

Selon les propriétés désirées, il est possible de modifier [65 66] les propriétés physiques et chimiques des LI, en jouant sur l'association anion/cation. Bien définir la combinaison anionique et cationique est primordial pour un résultat optimal.

En effet, les propriétés physiques et chimiques telles que la température de fusion ou les propriétés de solubilité [67] dépendent à la fois du cation et de l'anion. En faisant varier l'un de ces deux ions, il est possible d'obtenir un solvant avec des propriétés voulues. Cette grande possibilité de création permet l'élaboration de LI spécifiques aux applications désirées (synthèse organique, inorganique, enzymatique,...), en ajustant les propriétés physico-chimiques selon les besoins [68].

Il a été démontré que les différents dérivés d'ion imidazolium permettent de dissoudre la cellulose et les sucres [69]. En effet, les LI sont capables de briser les liaisons hydrogènes inter et/ou intramoléculaires du réseau cellulosique [70]. Ainsi, la cellulose est rendue plus accessible, ce qui rend plus facile l'application de réactions chimiques telles que l'hydrolyse. Les LI ne se dégradent pas à haute température. Ils sont non-inflammables, excepté les LI appelés « énergétiques », composés des anions nitrates ou picrates. De plus leur tension de vapeur quasiment nulle leur confère une grande stabilité thermochimique.

Cependant, certains spécialistes comme le Dr Welton montrèrent les problèmes de solvation pouvant être rencontrés dans les LI. De nombreuses études physico-

chimiques (IR, RMN¹H, Rayons X) ainsi que le recours à des modélisations chimiques (théoriques) permirent de comprendre les propriétés spécifiques des LI et démontrèrent que ces liquides possèdent une haute organisation tridimensionnelle (3D). Bien qu'étant des liquides, cette organisation leur confère un caractère « vitreux » possédant des hétérogénéités microscopiques (échelle de $\sim 0,1$ nm). Les LI sont constitués de domaines très polaires (comme dans l'eau) mais également apolaires (comparables aux solvants organiques). Enfin, cette organisation explique la conductivité ionique de ces solvants et justifie leur emploi comme électrolytes.

2.2.4.2 Point de fusion, transition vitreuse et domaine liquide

Les LI sont caractérisés par des températures de fusion basses, inférieures à 100°C (référence à l'élément de base qu'est l'eau). Ils possèdent également des températures de décomposition élevées (350-400°C), un large domaine de température, allant de 200 à 300°C, où leur état est liquide, mais également une plage de stabilité thermique très grande [71 72].

Il est démontré que la température de fusion des LI est fonction de la nature des ions les composant, et plus précisément de celle de l'anion mis en jeu [73]. En effet, la température de fusion est d'autant plus basse que l'anion est volumineux ou que le cation est encombré ou porteur de substituants dissymétriques.

Des analyses par calorimétrie différentielle (DSC) ont montré que les LI peuvent rester à l'état liquide bien que l'on se trouve à des températures inférieures à celle de leur température de solidification : c'est l'état de surfusion. Les LI peuvent se trouver sous forme quasi-amorphes voire s'assembler sous forme de liquides cristallins [74]. Ils sont caractérisés alors par une température de fusion (T_{fus}) et/ou par une transition vitreuse (ATG).

De manière générale, les LI ayant un cation à courte chaîne alkyle sont des solides cristallins où les interactions sont fortes à l'état solide. Les LI avec des longueurs de chaîne moyennes présentent un grand domaine liquide mais aussi une forte tendance à se solidifier à l'état vitreux. Enfin, les LI avec de longues chaînes ont un comportement amphiphile, se retrouvant à l'origine de leur cristallisation en feuillets [75].

2.2.4.3 Densité et viscosité

Les LI sont généralement des liquides incolores avec une faible viscosité. Cette viscosité est due à leur tendance à former des liaisons hydrogènes (LH) et par leur force d'interaction de Van der Waals. Leur viscosité est cependant 1 à 10 fois supérieure en comparaison de celle des solvants organiques usuels. Celle-ci augmente d'autant plus avec la longueur de la chaîne carbonée du cation. Il est rendu possible de diminuer cette viscosité en augmentant légèrement la température.

Mis à part les tétraalkylborates, les LI s'avèrent, dans leur majorité, plus denses que l'eau avec des masses volumiques allant de 1 à 1,6 g.cm⁻³. Cependant, nous constatons qu'avec l'augmentation de la chaîne alkyle portée par l'ion imidazolium, cette densité diminue [76]. Celle-ci dépend de la nature de l'anion et augmente avec une diminution de la température [77].

À l'opposé, l'augmentation de la taille de l'anion, en conservant la même charge, abaisse la température de fusion [78]. En effet, la stabilité thermique des LI est limitée par la force des liaisons carbone-hétéroatome et de la liaison carbone-hydrogène [79]. Cependant, les LI restent plus stables que les solvants organiques à des températures importantes.

Selon la nature des ions formant le LI, les propriétés de solubilité peuvent varier. En jouant sur l'un ou l'autre des ions, les propriétés peuvent être totalement différentes. Les LI se comportent comme un solvant non polaire avec des solutés non polaires et de façon polaire avec des solutés polaires. Ils constituent de bons solvants pour une majorité de composés organiques, inorganiques ou polymériques.

Les LI interagissent principalement avec les solutés par des forces de dispersion et des forces dipolaires. Les forces de dispersion sont constantes pour tous les LI mais ce n'est pas le cas concernant les forces dipolaires. Selon la nature des ions formant le LI, le moment dipolaire ionique varie en fonction de la charge, de la taille et de la nature de ces ions. La miscibilité des LI avec l'eau est intéressante. Tous les LI, connus actuellement, sont hygroscopiques. Cela est dû à l'anion du LI qui peut former des LH avec les molécules d'eau. La majorité des LI sont totalement miscibles dans les solvants

organiques ayant une constante diélectrique élevée. Cependant, les LI sont généralement non miscibles dans les solvants organiques non polaires comme l'hexane, le toluène ou le diéthyléther du fait de leur constante diélectrique faible. L'extraction du produit de réaction, ayant réagi dans le LI, est rendue possible grâce à ces propriétés.

2.2.4.4 Toxicité

De plus en plus, des études portant sur la nocivité de ces solvants se développent [80]. Par exemple, il semble que l'écotoxicité des sels imidazolium augmente avec la longueur de la chaîne alkyle associée [81].

C'est en parti pour ces raisons que l'emploi des LI basés sur l'anion PF_6^- n'a pu se faire comme batteries d'ordinateurs portables. Nous savons que les LI sont non-inflammables [82], cependant, leurs propriétés toxiques restent encore mal évaluées [83 84 85].

2.2.4.5 Propriétés électrochimiques et dépôt électrolytique

Bien que les LI possèdent une grande organisation 3D, ils se composent néanmoins d'ions très mobiles et forment par conséquent des sels. Cette structure ionique leur confère de fortes conductivités ioniques, de l'ordre de 10 mS/cm.

De plus, ils possèdent une grande stabilité électrochimique, pouvant aller jusqu'à des valeurs de 5-6 Volts [86]. Pour toutes ces raisons, les LI furent développés comme piles à combustible [87], et non comme solvants. Les dépôts électrochimiques de métaux sont possibles dans les LI, comme celui de l'aluminium [88].

2.2.4.6 Stabilité chimique et acidité

Même si les LI présentent une grande stabilité chimique, il apparaît que ceux-ci peuvent être à l'origine de réactions parasites, comme les LI à base d'ion imidazolium [89 90]. Il arrive que certains LI se comportent comme des super acides [91]. En sonochimie [92] ou à hautes températures [93], il peut également survenir une déalkylation du cation selon l'élimination d'Hoffman. Il est reconnu que l'ion imidazolium est chimiquement plus stable, lorsque celui-ci est substitué en position 2 [94].

2.2.4.7 Polarité

Les LI sont considérés comme polaires mais peu coordonnants. Cette polarité est comparable au DMF ou à l'acétonitrile, mais est également proche des alcools à courte chaîne [95]. Les LI ont un pouvoir coordonnant semblable au dichlorométhane [96].

En comparaison avec les solvants moléculaires habituels, les effets dipolaires et de polarisabilité des LI sont plus forts. Cela est dû aux interactions coulombiennes existantes entre les ions formant les LI. Le caractère acide (donneur de LH) est important et dépendant de la nature du cation.

Au contraire, le caractère basique (accepteur de LH) est fonction de la nature de l'anion, ce qui démontre que les LI ont un fonctionnement proche de celui d'un solvant donneur, comme l'acétonitrile [97].

2.2.4.8 Solubilité

Comme pour les propriétés physico-chimiques, la solubilité des LI dans les solvants varie selon la nature des cations et des anions qui les composent, et plus précisément, celle-ci est fonction de la longueur des chaînes alkyles R qui les constituent.

2.2.4.8.1 Dans les gaz

De manière générale, les LI sont très peu voire non solubles dans les gaz. Si on augmente la température, la miscibilité diminue, au contraire si on augmente la pression, celle-ci augmente. De ce fait, excepté pour le dioxyde de carbone (CO_2), la loi de Henry s'applique à tous les gaz [98]. Il en découle que le CO_2 et le protoxyde d'azote sont les plus solubles dans les solvants ioniques. L'éthylène et l'éthane suivent.

La solubilité du CO_2 dans les LI est relativement importante bien que ceux-ci forment des systèmes biphasiques avec le CO_2 super-critique [99]. Cela est dû au fait que ce CO_2 comporte un moment quadripolaire important et qu'il en découle des interactions acide/base de Lewis avec l'anion du LI. La nature de l'anion contrôle la solubilité du CO_2 . L'emploi de ce gaz sous sa forme super-critique est envisageable pour diminuer la viscosité du système ainsi que pour augmenter la solubilité des réactifs [100].

2.2.4.8.2 Dans l'eau

Selon la nature de l'anion composant le solvant ionique, celui-ci peut avoir une plus ou moins grande affinité pour l'eau. Par exemple, les LI imidazolium généralement hygroscopiques peuvent être totalement miscibles (LI hydrophile) ou partiellement (LI plus hydrophobe).

Cela est fonction de la nature des liaisons hydrogènes de l'anion avec l'eau [101]. De plus, pour un même anion, la solubilité du LI diminue avec la longueur de la chaîne alkyle portée par l'azote en position 3 du cation imidazolium mais également avec le degré de substitution du cation (di ou tri-substitués). Par exemple, EMIMBF₄ (ou C₂C₁im[BF₄]) est en totalité soluble alors que OMIMBF₄ (ou C₈C₁im[BF₄]) forme un système bi-phasique en présence d'eau à température ambiante [102].

2.2.4.8.3 Dans les solvants organiques

De manière générale, plus un solvant organique est polaire plus il est miscible avec les LI [103]. Les LI sont solubles dans les alcools à courte chaîne, dans les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. À l'opposé, en fonction de la nature des ions composant le LI, l'emploi d'alcanes, du dioxane, du toluène ou de l'éther permet l'obtention de systèmes bi-phasiques désirés [104]. Il apparaît alors que la solubilité des solvants organiques est directement corrélée à la nature des ions composants les LI [105].

Cependant, les alcanes et les alcènes sont autant plus solubles dans RMIMX (R= C_nH_{2n+1} et X=BF₄, PF₆ et NTf₂) que la chaîne alkyle R est longue (quand n augmente) et/ou que l'anion est volumineux (X : BF₄ < PF₆ < NTf₂). Également, en présence d'alcanes dans les LI, la solubilité des aromatiques diminue fortement [106].

Dans notre cas, il est important d'étudier les solvants dans lesquels les LI peuvent être solubles et pour lesquels ils ont une bonne affinité. De plus, ceux-ci doivent être des non-solvants de la cellulose, c'est à dire qu'ils doivent permettre la re-précipitation de la cellulose dissoute.

2.2.4.9 Récupération de la cellulose dissoute

Il est important d'étudier la solubilité des solvants organiques ou non avec les LI. En effet, une bonne affinité est indispensable afin de dissocier la cellulose précipitée du LI

dans laquelle elle a été dissoute. Il faut nécessairement que le solvant ait à la fois une bonne affinité avec le LI choisi mais qu'il soit aussi un non-solvant de la cellulose pour la faire précipiter et que l'on puisse la récupérer par filtration par exemple [107].

Il est indispensable de trouver ou d'élaborer un non-solvant qui permettra à la fois une bonne reprécipitation mais également une bonne affinité pour extraire en totalité le LI de la cellulose. Par la suite l'ensemble LI/non-solvant devra être facilement séparable afin de récupérer le LI le plus pur possible afin de pouvoir le réutiliser. La distillation ou l'évaporation, bien que coûteuse en énergie (temps, électricité...), est une méthode efficace de séparation. Il est nécessaire de s'assurer qu'aucune trace d'impuretés, bien que difficile à enlever, n'est présente.

En effet, celles-ci modifient les propriétés physico-chimiques des LI [108]. De plus, certaines contraintes restent à résoudre de pouvoir employer les LI à l'échelle industrielle. Le manque de données toxicologiques mais aussi le coût de ces produits sont des facteurs limitant leurs développements industriels. Le principal frein étant la purification qui est difficile. La présence de ces impuretés (eau ou chlorures), même en traces peuvent avoir des effets néfastes (ou bénéfiques) [109], ce qui explique la nécessité de travailler en atmosphère inerte et d'être très méticuleux au cours des réactions de synthèse de LI. À l'échelle industrielle, il faut être capable d'avoir des résultats reproductibles et comparables. Il faut donc effectuer des études pointues sur tous les phénomènes pouvant interagir sur les LI.

2.2.4.10 Conclusions sur les LI

Comme on l'a vu, il existe une littérature grandissante chaque jour portant sur les LI, leurs propriétés, leurs applications catalytiques ou comme solvants de réaction, de traitement. Cependant, très peu de publications portent sur l'utilisation des LI comme prétraitement, c'est à dire comme moyen de modifier ou d'optimiser les propriétés physico-chimiques des produits solubilisés dans ces solvants ioniques. Dans le cadre de nos travaux, nous allons chercher à modifier la cellulose, insoluble dans les liquides organiques sans traitement. Le procédé Kraft est un traitement à la soude (NaOH), qui consiste à séparer la cellulose des autres constituants du bois. Il est par la suite nécessaire

de traiter chimiquement (solution acide) la cellulose afin d'effectuer les modifications voulues et ainsi modifier ses propriétés physico-chimiques pour la rendre plus réactive. Nous savons que la dissolution de la cellulose dans un LI joue sur la cristallinité de celle-ci, en dégradant la structure cristalline, organisée en fibres qui rend difficile et limite les interactions dessus, du fait de son organisation compacte, due aux liaisons hydrogènes.

Nous cherchons à briser cette structure compacte et hermétique, pour la rendre plus accessible, plus amorphe, et ainsi rendre possible toutes les modifications chimiques possibles sur la cellulose. Des études ont démontré que l'hydrolyse acide de la cellulose était plus efficace dans les solvants ioniques à base de chlorure d'imidazolium que dans l'eau [110 111]. En effet, la solubilisation dans un liquide ionique rend les liens glycosidiques plus accessibles aux attaques des protons H^+ , la Figure 2.12 [112] illustre l'ouverture des feuillets de la cellulose, rendant tout traitement plus efficace, du fait du remplacement des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires par de liaisons H-Cl (en rouge) moins fortes.

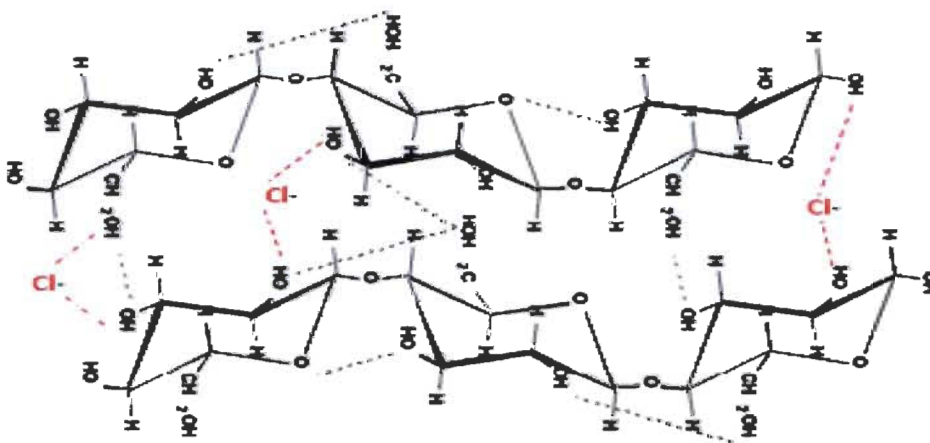


Figure 2.12 Action de l'anion dans l'ouverture de la cellulose

Cela permet alors l'introduction du cation afin de dissoudre la cellulose et par conséquent de la modifier pour la rendre plus amorphe et donc plus réactive. Il apparaît donc que la taille et la nature des ions soient des facteurs importants.

L'utilisation des LI permet une économie d'acide et permet de travailler dans des conditions plus douces. Par contre, il est impossible de récupérer le LI contenant ainsi ces acides et ces sucres. Cependant, nous ne voulons pas que les LI soient le lieu de

traitement. Nous souhaitons l'exploiter en tant que prétraitement afin de réaliser, après récupération de la cellulose modifiée, une hydrolyse par exemple [113]. Il apparaît que les LI s'insèrent dans la chimie verte en tant que moyen de prétraitement, recyclable, récupérable, réutilisable et non que comme tel est le cas actuel comme traitement. En effet, ce sont des solvants très coûteux et qui peuvent être écotoxiques. Néanmoins, les LI ont une grande stabilité chimique, thermique au cours du temps. Les employer comme prétraitement et non comme milieu réactionnel, permettrait de le récupérer et de les réutiliser après re-précipitation et récupération de la cellulose. Ainsi, les LI seraient comme un catalyseur. Pour tout cela, il est important d'étudier la récupération des LI, mais également leur pureté. De plus, il est indispensable de s'intéresser aux modifications apportées à la structure cristalline de la cellulose. Pour récupérer la cellulose, il est important de trouver le meilleur non-solvant. Par non-solvant, il faut comprendre un liquide organique capable de re-précipiter la cellulose dissoute dans le LI mais également capable d'être dissocié du LI sans difficulté mais surtout de manière à rendre le LI comme il était au départ. Pour ce faire, plusieurs non-solvants seront étudiés ainsi que des liquides azéotropes. Les liquides azéotropes sont un mélange de deux solvants qui mis dans les proportions optimales permettent d'abaisser la température d'ébullition [114]. En règle générale, cette température se situe entre celles des liquides mis en solution. Ces études sont à suivre.

En lien avec ces problèmes de purification, des LI dits à polarité commutable (LIPC) se développent. Il s'agit de LI qui passe d'une forme neutre à une forme ionique et polaire sous l'effet d'un changement de conditions (pH, température, CO₂...) [115]. Cette propriété comporte des avantages dont une récupération et séparation plus aisées pour de nombreuses applications. Ces LIPC sont en majorité composés d'amide, d'amidine et guanamide [116 117 118]. Pour le moment, ces LIPC sont très utilisés pour l'extraction d'huile végétale. Cependant, leurs propriétés de solubilisation des MLC ne sont pas connues. Nous allons en faire l'étude à partir de LIPC synthétisés à partir d'un mélange d'une base, en l'occurrence le 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undécène (DBU) [119], et de divers alcools [120].

2.3 Objectifs

Au cours de ce projet de recherche, mes travaux vont porter sur :

- La synthèse de liquides ioniques: imidazolium et pyrrolidinium.
- L'étude de la dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques et sa re-précipitation: temps de réaction, pourcentage massique dissout, étude du meilleur non-solvant afin de faciliter la récupération de la cellulose solubilisée.
- L'étude des modifications des propriétés physiques de la cellulose précipitée par différentes analyses : IR, Rayons-X, XPS, photographie moléculaire, dosage des ions présents dans la cellulose après sa digestion.
- La récupération du solvant ionique, sa réutilisation mais également l'étude de recyclage des non-solvants par le biais d'analyse RMN¹H.
- Une étude d'évaluation des pertes de LI sera aussi faite par le biais du dosage des ions chlorures contenus dans la cellulose régénérée.
- Une étude sera faite sur l'emploi de systèmes binaires de non-solvants (azéotropes) afin de baisser la quantité d'énergie utilisée lors de la récupération du liquide ionique.
- Nous effectuerons également la synthèse de liquide ionique à polarité commutable (LIPC) à partir du composé 1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene (DBU) et d'alcools primaires en C4, C6, C7 ou C8.

Chapitre 3 - Matériels et Méthodes

3.1 Réactifs et Solvants

Différents réactifs et solvants ont été utilisés dans le cadre de ce projet de recherche. Les produits sont classés sous réactionnels si ils ont été utilisés dans les synthèses de LI. Les non-solvants sont les produits utilisés pour régénérer la cellulose. La cellulose est insoluble dans ces derniers.

Tableau 3.1 Produits chimiques utilisés

<u>Réactionnels</u>		<u>Non- solvants:</u>
Butylpyrrolidine	DBU	Eau distillée
Méthylpyrrolidine	Méthanol	Méthanol
Éthylpyrrolidine	Butanol	Acétate d'éthyle
Méthane sulfonique	Hexanol	Acétone
Méthylimidazole	Heptanol	Dichlorométhane
Chlorobutane	Octanol	
C ₆ C ₁ ImCl	Eau distillée	

Les réactifs et solvants utilisés proviennent de chez Sigma-Aldrich, à l'exception de l'eau distillée produite au CRML, et ont une pureté supérieure à 99%.

3.2 Matériels

3.2.1 Cellulose Kraft* (CK)

Cette cellulose provient de pâte commerciale Kraft blanchie, faite à partir d'essences feuillues. Ce procédé Kraft est très basique du fait de l'emploi de NaOH et de Na₂S, afin de séparer la cellulose des hémicelluloses et de la lignine que l'on recueille dans la liqueur noire. Cette cellulose comporte une alternance de zones amorphes et de zones cristallines. Sous forme de feuilles cette cellulose est compacte. Il est donc très difficile d'agir dessus. Afin de pouvoir la dissoudre efficacement, il est indispensable de traiter mécaniquement les CK.

3.2.2 Cellulose Micro-Cristalline (CMC)

Cette cellulose est isolée à partir des fibres végétales, en la séparant de la lignine et de l'hémicellulose puis en la purifiant par une hydrolyse acide de manière à éliminer la partie de cellulose amorphe. Cette cellulose est à 99,9% cristalline selon le fournisseur Sigma-Aldrich.

3.3 Préparations et Réactions

3.3.1 Préparation des échantillons Kraft et CMC

La pâte Kraft blanchie commerciale étant sous forme de panneau sec compressé, il est nécessaire d'employer un mixeur ménager afin d'obtenir une cellulose sur laquelle il sera possible d'effectuer une dissolution. Par le biais de ce mixeur ménager, modèle TCG-357 de la marque Toastess, nous obtenons une CK broyée sur laquelle les fibres sont moins compactes et donc plus faciles à solubiliser.

Que ce soit pour la CK ou la CMC, il est indispensable de placer au four pendant au moins 24 h à une température de 100°C afin que les celluloses soient les plus pures possible. En effet, l'eau est un non-solvant dans notre cas, vis-à-vis la dissolution de la cellulose dans les LI. De plus, nous travaillons en masse, il est donc très important que les grammes mis à réagir correspondent à 100% à de la cellulose et non pas à un mélange eau-cellulose. Nous utilisons une étuve Johns Scientific dont la température est maintenue constante à 100°C (+/- 5°C).

3.3.2 Dissolution sous agitation/incubation

Nous allons également expérimenter un protocole lu dans la littérature [121], qui n'emploie pas l'étuve comme moyen de chauffe mais dans lequel on réalise la dissolution à des températures inférieures à 100°C (la chaleur est apportée par un bain d'eau chaude) mais sous agitation constante (principe de va et vient). Nous allons utiliser un outil combinant contrôle de la température et agitation. Il s'agit d'un bain d'eau thermostaté combinant une agitation parallèle. L'appareil utilisé est un shaker-incubateur Grant Scientific OLS 200 refrigerated immersion cooler associé avec le Shaking water bath CS 200 G.

3.4 Purification /séparation

3.4.1 Précipitation de la cellulose

À la sortie du four, la cellulose est dissoute totalement ou en partie dans le LI. Il est donc nécessaire de la récupérer pour l'analyser. Pour ce faire, nous ajoutons à température ambiante toujours (25°C), un non-solvant qui est un solvant pour lequel le LI a de l'affinité et dans lequel il va se diffuser. La cellulose est quant à elle non soluble dans ce non-solvant. Cependant, il arrive que le LI ne diffuse pas complètement dans le non-solvant et reste emprisonné dans la cellulose durant la précipitation. Afin de réduire les pertes de LI (LI emprisonné dans la cellulose), nous effectuons plusieurs tests de précipitation avec différents non-solvants. Nous allons réaliser la précipitation de la cellulose en ajoutant le non-solvant avec ou sans agitation. C'est une étape importante afin d'obtenir la cellulose la plus propre possible. Des analyses XPS ainsi que la digestion de la cellulose seront effectuées afin de déterminer par dosage, la teneur en LI des celluloses régénérées.

3.4.2 Agitation

Parfois nécessaire, parfois néfaste selon l'origine du non-solvant mis à réagir, l'agitation augmente la vitesse de précipitation (comme une petite centrifugation) mais elle ne permet pas de séparer deux phases mais d'augmenter les chocs moléculaires, ce qui peut entraîner une meilleure diffusion ou homogénéisation du mélange. Au laboratoire, plusieurs modèles sont disponibles. Nous avons utilisé le modèle 2 en 1, c'est-à-dire une plaque chauffante-agitatrice, PC-420D ou PC-620D de la marque Corning.

3.4.3 Filtration

Suivant la précipitation de la cellulose préalablement dissoute dans le LI, il est nécessaire de la séparer du mélange LI/non-solvant afin de poursuivre les analyses, de la cellulose traitée mais également de pouvoir être sûr qu'aucune trace de cellulose ne persiste dans le mélange de solvants. En effet, une séparation efficace et propre des solvants est nécessaire, afin de pouvoir réutiliser le LI ainsi que le non-solvant. Cette filtration est réalisée sous l'effet de pompe à vide (air ou eau).

Nous ne pouvons raisonnablement pas utiliser de filtre type papier. En effet, le papier filtre est composé de cellulose, laquelle est dissoute par le LI. Bien que l'on réalise la filtration à température ambiante, température à laquelle la cellulose est peu, voire non soluble, il est tout de même préférable de manipuler avec précaution et donc d'employer des filtres en nylon. Nous disposons des modèles Millipore de porosité $0,45\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$. De plus, nous avons deux types de diamètres, 2 et 5 cm, afin de réaliser ces filtrations. Le petit diamètre est abandonné au profit du plus large afin de réduire les temps de filtration et d'attente (le LI voit sa viscosité augmenter avec la diminution de température). De plus en augmentant la surface de filtration, on augmente l'efficacité de celle-ci et nous évitons tous risques de bouchage du filtre.

3.4.4 Centrifugation

Le modèle de centrifugeuse utilisé est le modèle IEC Centra GP8 centrifuge de la marque Thermo Electron Corporation. Les centrifugations ont été faites selon les paramètres suivants: 10 minutes à 3200 rpm.

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide. Cette méthode peut être vue comme une décantation associée à une filtration, au cours de laquelle nous concentrons la matière solide. Elle est nettement plus rapide et efficace, du fait de la force centrifuge. La séparation de phase est meilleure. Elle est utilisée afin de comparer son efficacité par rapport à la filtration sous vide. Nous espérons pouvoir séparer ainsi la cellulose du mélange LI/non-solvant.

3.4.5 Évaporation

Afin de séparer de manière optimale le solvant ionique du non-solvant, nous effectuons une évaporation à l'aide d'évaporateurs rotatifs (ER). Il s'agit du modèle Heidolph 2 de la gamme Heidolph Collegiate WB eco (VAC control automatic) capable d'atteindre un vide de 50 mBar.

En ajustant la température, il est possible de récupérer les non-solvants plus volatils que les solvants ioniques. Nous en effectuons par la suite l'analyse RMN¹H afin d'identifier les modifications ou le taux d'impuretés présentes dans le non-solvant ainsi que dans le LI.

3.5 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été réalisés sur un appareil Perkin Elmer System 2000 FTIR SPECTRUM 1000 à transformée de Fourier, piloté par ordinateur. Les échantillons ont été conditionnés en pastille de KBr. Il est indispensable de faire un blanc avec une pastille de KBr pur, afin de retirer son spectre des échantillons à analyser par la suite et conditionnés avec KBr.

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

Cependant, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à la conformation et la structure des composés analysés. Sous l'effet des rayons IR, les molécules analysées subissent un changement d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire la constituant. Cette méthode est non destructive, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent le nombre d'ondes (cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe (transmittance T). Nous obtenons des courbes $T = f(\lambda)$. L'identification des pics, à l'aide de tables disponibles dans la littérature, nous permet de déterminer la nature des groupements présents sur nos spectres, composant notre échantillon.

3.6 Diffraction aux rayons X

Les analyses aux rayons X (X-ray), permettent d'étudier la morphologie de nos celluloses avant et après dissolution dans les LI. Ainsi, cette méthode rend compte de l'action des solvants ioniques sur ce polymère.

Notre intérêt est de voir si par ce prétraitement ionique, la cristallinité de nos celluloses a diminué. En effet, la cristallinité représente les parties appelées organisées en feuillets, ce qui confère une grande stabilité à la cellulose et diminue leur solubilité.

Si on parvient à augmenter le désordre dans l'organisation de ces parties cristallines, la cellulose aurait une plus grande réactivité pour les traitements chimiques tels que l'hydrolyse. Par ces analyses, nous voulons vérifier la disparition des pics correspondant à la cristallinité, ce qui signifie que les parties amorphes, et donc la réactivité et le désordre, ont augmenté.

Nous effectuons ces analyses à l'IRH (Institut de Recherche sur l'Hydrogène) se trouvant à Trois-Rivières au Québec (Canada) en relation avec l'UQTR.

Ces analyses se font à l'aide du diffractomètre Phillips X'PERT APD powder X-ray selon la configuration suivante :

- longueur d'onde 1,54 Angströms
- variations d'angles: $2\theta = 5-100^\circ$ par paliers de $0,02^\circ$

3.7 Analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Cette technique permet de déterminer la composition des atomes présents (excepté l'hydrogène) en surface sur une profondeur de 10 nm, ainsi que leur environnement chimique (nature des liaisons mises en jeu). La source excitatrice se compose de photons X mono-énergétiques de très petites longueurs d'onde. En adsorbant un photon sous ultravide (10^{-9} mBar), un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initiale : cet électron éjecté possède la même valeur énergétique que le photon incident. L'appareil utilisé est un spectromètre Kratos Axis Ultra spectrometer (Figure 3.1). Ce dernier permet d'obtenir la composition élémentaire à une profondeur de quelques nanomètres. Dans le cas de l'analyse par XPS, l'électron

provient du cœur de l'atome, du fait de l'énergie relativement importante du rayonnement incident. Cet électron se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace avec une certaine énergie cinétique E_c .

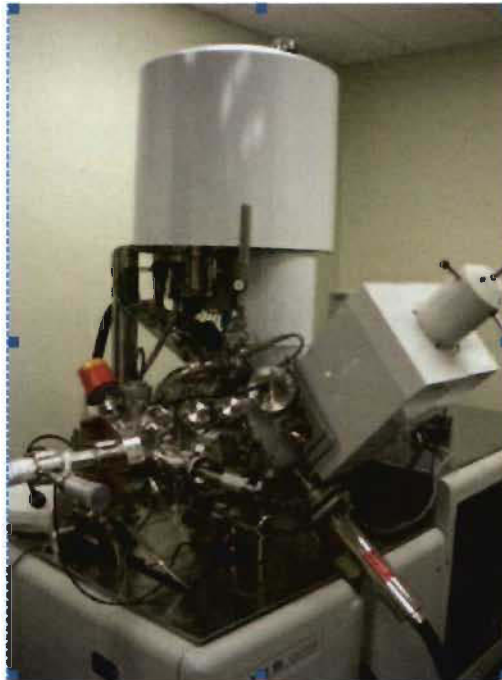


Figure 3.1 Spectromètre XPS

La caractérisation d'un échantillon se fait par l'intermédiaire de son spectre à large bande. Sur ce spectre XPS, chaque raie correspond à une énergie de liaison. Des tables existent afin de connaître l'orbitale de liaison associée. Il se peut qu'il y ait plusieurs solutions pour une même raie. Cependant, pour un même élément, le spectre XPS comporte une raie principale et des raies secondaires. Afin de ne pas faire d'erreurs d'identification, il est indispensable de vérifier les positions et les intensités de ces raies secondaires.

3.8 Microscopie à balayage électronique (MEB)

L'appareil utilisé est un JEOL JSM-5500. Pour pouvoir l'utiliser, l'échantillon doit être conducteur. L'analyse au microscope à balayage électronique consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives donc sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon

sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'analyser la topographie des échantillons.

La microscopie électronique à balayage consiste à observer la surface d'un échantillon. Contrairement à la microscopie optique, le MEB ne nous donne pas d'image réelle de l'objet. Une image virtuelle est construite point par point à partir d'un signal émis par l'échantillon.

3.9 Analyse ThermoGravimétriques (ATG)

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction des cycles de température qui lui sont appliqués. L'échantillon à analyser est placé dans la nacelle d'une balance de précision. La nacelle est ensuite introduite dans un four qui permet de soumettre l'échantillon à des variations de température tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les expériences peuvent être réalisées sous atmosphère oxydante ou inerte.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Diamond Pyris TGA/dTA de Perkin-Elmer, avec des températures allant de 105°C jusqu'à 350°C et sous condition inerte (Azote). L'augmentation de celle-ci était contrôlée à 5,00°C/min. Une étape au préalable, de 15 minutes, est nécessaire pour le séchage du produit. Celle-ci permet de passer de 30°C à 105°C afin de s'assurer qu'il n'y ait plus d'eau dans l'échantillon.

3.10 Synthèse des liquides ioniques

Nous verrons dans cette section les différentes méthodes de synthèse utilisées afin d'obtenir les différents LI étudiés.

3.10.1 Sel de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (1): $[C_4C_1Im][Cl]$ ou C4

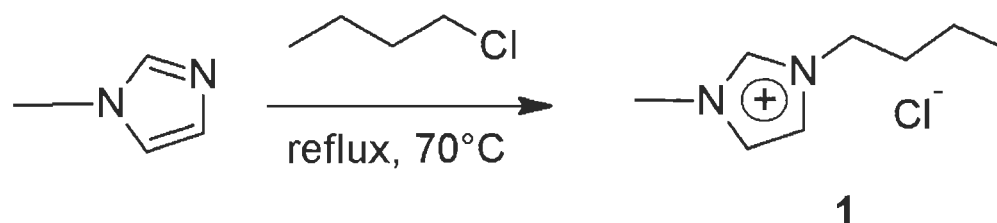


Figure 3.2 Synthèse du $[C_4C_1Im][Cl]$

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, on fait réagir 1 éq de 1-méthylimidazole avec 1,2 éq de chlorobutane (sans solvant). Le mélange est porté à reflux à 70°C pendant 72 h sous atmosphère inerte (azote). Il apparaît deux phases : une phase incolore et une phase jaunâtre. La fin de la réaction est donnée par la disparition presque totale de la phase incolore. La phase du bas, visqueuse et jaunâtre, contenant le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (1), est récupérée par décantation puis lavée au moins trois fois avec l'acétate d'éthyle. Cette étape est primordiale afin d'enlever l'excès de chlorobutane. L'acétate d'éthyle résiduel est enlevé en chauffant sous vide à 70°C pendant 2-3 h.

3.10.2 Sel de méthane sulfonate de 1-butylpyrrolidinium (2): BPL $[CH_3SO_3^-]$

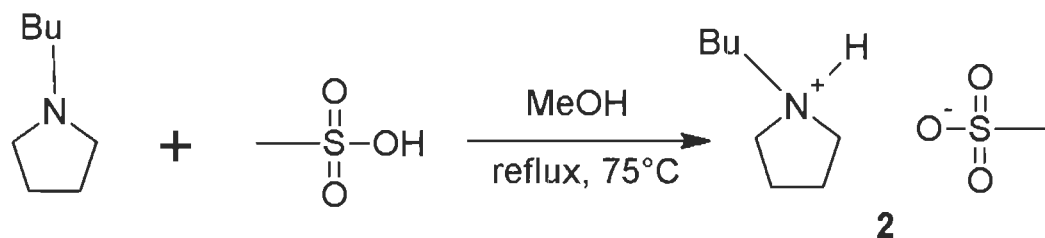


Figure 3.3 Réaction du BPL $[CH_3SO_3^-]$

Sous hotte, on fait réagir du butylpyrrolidine préalablement dilué (facteur 4) dans du méthanol avec du méthane sulfonique, dont l'ajout se fait goutte à goutte (attention réaction très exothermique), dans un tricol de 250 mL. Cette réaction est équimolaire et se passe sous atmosphère inerte (azote). Après l'ajout de l'acide, la solution est placée sous agitation magnétique et à reflux à 75°C pendant 2-3h. Elle est ensuite évaporée à sec.

3.10.3 Sel de méthane sulfonate de 1-éthylpyrrolidinium (3): EPL [CH₃SO₃]

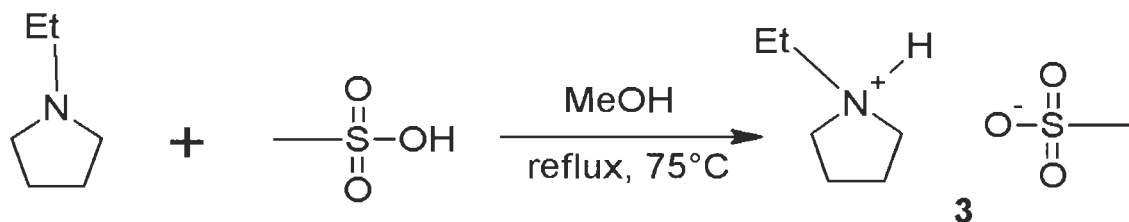


Figure 3.4 Réaction du EPL [CH₃SO₃]

Sous hotte, on fait réagir d'éthylpyrrolidine préalablement dilué (facteur 5) avec du méthanol avec du méthane sulfonique, dont l'ajout se fait goutte à goutte (attention réaction très exothermique), dans un tricol de 250 mL. Cette réaction est équimolaire et se passe sous atmosphère inerte (azote). Après l'ajout de l'acide, la solution est placée sous agitation magnétique et à reflux à 75°C pendant 1-2h. Elle est ensuite évaporée à sec.

3.10.4 Sel de méthane sulfonate de 1-méthylpyrrolidinium (4): MPL [CH₃SO₃]

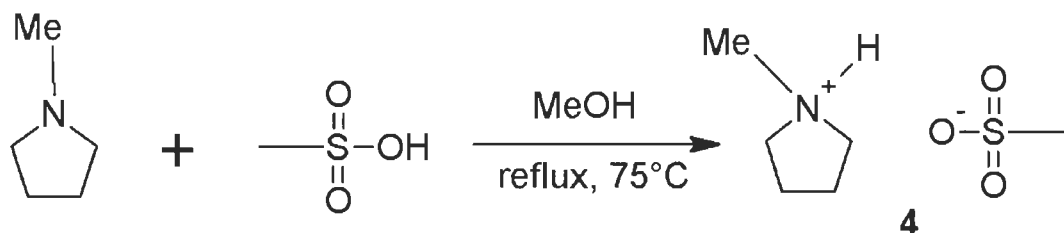


Figure 3.5 Réaction du MPL [CH₃SO₃]

Sous la hotte, on fait réagir de méthylpyrrolidine préalablement dilué (facteur 3) dans du méthanol avec du méthane sulfonique, dont l'ajout se fait goutte à goutte (attention réaction très exothermique), dans un tricol de 250 mL. Cette réaction est équimolaire et se passe sous atmosphère inerte (azote). Après l'ajout de l'acide, la solution est placée sous agitation magnétique et à reflux à 75°C pendant 2-3h. Elle est ensuite évaporée à sec.

3.11 Synthèse de liquides ioniques à polarité commutable (LIPC)

Pour ce faire, nous sommes partis de plusieurs publications trouvées dans la littérature évoquant la synthèse de LIPC à partir du 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undécène ou DBU en présence d'un alcool primaire (R-OH) en faisant barboter du CO₂ jusqu'au changement d'état de la solution DBU-alcool. Les solvants mis en solution qui étaient non-miscibles, ne forment plus qu'une phase en présence du dioxyde de carbone. Cette manifestation d'état peut se voir à une solution devenue limpide ou bien à un changement d'état de cette solution: la viscosité augmente voire même la solution forme des cristaux aboutissant à la formation d'un solide.

Contrairement à la littérature, nous n'avons pas effectué ces synthèses sous atmosphère inerte. La réaction se ferait selon:

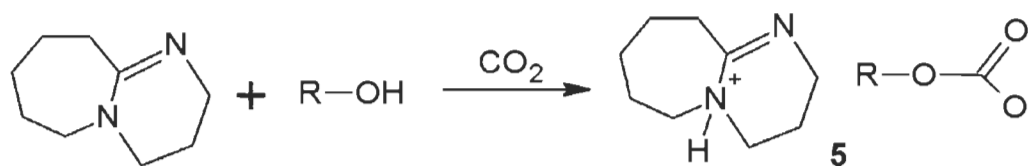


Figure 3.6 Synthèse du LIPC

Nous avons donc réalisé cette synthèse avec le butanol, l'hexanol, l'heptanol et l'octanol. Les analyses RMN¹H nous permettent de déterminer si la synthèse de LIPC a fonctionné.

3.11.1 Synthèse de LIPC à partir d'octanol

Nous avons préparé dans un erlenmeyer de 250 mL, une solution de 100 mL de DBU et d'octanol dans des proportions équimolaires, sous agitation à pression atmosphérique. Deux phases distinctes se forment. Nous avons mis à buller le CO₂ durant 1-2h. Au final, nous avons obtenu une seule phase visqueuse de couleur noire. Nous avons constaté un changement d'état mais ne permettant pas de réaliser les analyses voulues.

3.11.2 Synthèse de LIPC à partir d'heptanol

Nous préparons dans un b cher de 250 mL, une solution de 100 mL de DBU et d'heptanol à 98% dans des proportions équimolaires. Deux phases distinctes apparaissent. Sous pression atmosphérique, nous faisons barboter le CO₂ durant 45 min. La viscosité de la solution augmente (solution turgescente) pour aboutir à l'obtention

d'un solide huileux de couleur blanche. Nous avons effectué des analyses IR afin d'identifier ce LIPC.

3.11.3 Synthèse de LIPC à partir d'hexanol

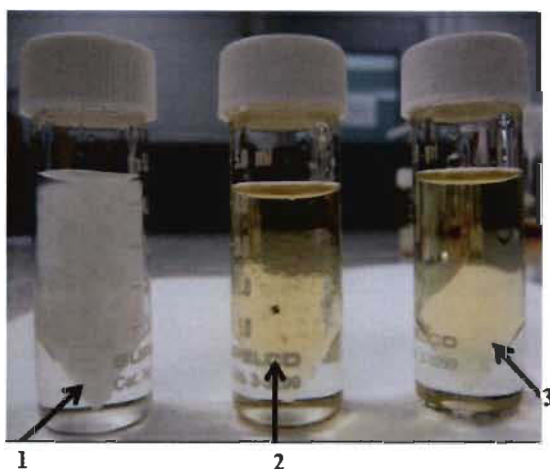
Nous préparons dans un b cher de 250 mL, une solution de 100 mL de DBU et d'hexanol à 98% dans des proportions équimolaires. Deux phases plus ou moins distinctes apparaissent. Sous pression atmosphérique, nous faisons barboter le CO₂ durant 45 min. La viscosité de la solution augmente pour aboutir à l'obtention d'un solide huileux de couleur blanche. Nous avons effectué des analyses IR afin d'identifier ce LIPC.

3.11.4 Synthèse de LIPC à partir de butanol

Nous préparons dans un b cher de 250 mL, une solution de 100 mL de DBU et de butanol à 99,9% dans des proportions équimolaires. Deux phases distinctes apparaissent. Sous pression atmosphérique, nous faisons barboter le CO₂ durant 45 min. La viscosité de la solution augmente (solution blanche) pour aboutir à l'obtention d'un solide huileux de couleur blanche. Nous avons effectué des analyses IR afin d'identifier ce LIPC.

3.12 La dissolution et précipitation de la cellulose

Nos travaux portent sur la dissolution et la précipitation de la cellulose dans les solvants ioniques (LI et LIPC noté arbitrairement LI).



1: cellulose pure

2: cellulose en dissolution dans LI

3: cellulose totalement dissoute dans LI

Figure 3.7 étape de dissolution de la cellulose CK

Nous allons effectuer cette dissolution selon deux modes opératoires. Dans les deux cas, le taux de dissolution, correspondant à la quantité de matière à dissoudre, est exprimé en pourcentage massique (% m/m).

3.12.1 Dissolution au four

Dans le premier cas, on met dans un ballon de 500 mL une masse de LI, m_{LI} , à laquelle nous ajoutons une masse m_C de cellulose (CMC ou CK). Les quantités m_C ont pour valeur 2%, 5% et 10%. Nous plaçons alors ce ballon au four à une température de 100°C (+/- 5°C). Selon les LI utilisés ou la concentration en cellulose mise à réagir, le temps de réaction est changeant, de 3h à plusieurs jours. Une fois la cellulose précipitée et filtrée, le LI est purifié et réutilisé.

3.12.2 Dissolution à l'incubateur

Dans le second cas, nous cherchons à appliquer un mode opératoire trouvé dans la littérature. Il consiste à mettre dans un erlenmeyer de 125 mL une masse m_{LI} de LI, à laquelle nous ajoutons 2% en masse m_C de cellulose CK. Nous plaçons alors cet erlenmeyer dans l'incubateur thermostaté. La réaction s'effectue à une température de 80°C avec une agitation maintenue constante à 180 rpm. Au bout de 24h, la cellulose est totalement dissoute. Nous la précipitons avec 20mL d'eau distillée, puis nous la filtrons puis nous purifions le LI afin de le réutiliser.

3.12.3 La précipitation de la cellulose dissoute

C'est une étape primordiale. En effet, dissoudre la cellulose est impératif afin de modifier ses propriétés. Mais l'état du précipité dépend de la nature du non-solvant utilisé. Nous avons donc utilisé: l'eau distillée, le dichlorométhane et le méthanol.

Nous avons évaporé au rota-vap (tableau 3.2) les filtrats recueillis suite à la filtration de la cellulose précipitée, afin de séparer le LI du non-solvant. Nous avons par la suite effectué l'analyse RMN¹H de ces LI régénérés afin de voir les impuretés qui les composent afin de rendre compte de la répétabilité ou non de ces dissolutions dans un même LI.

Tableau 3.2 Conditions expérimentales d'évaporation

Non-solvant	Température	Temps	Pression
Eau distillée	80-90°C	3-4h	240 mbar
Méthanol	70°C	2h	240 mbar
Dichlorométhane	50°C	2h	240 mbar

En plus de la nature du non-solvant, nous avons pu constater qu'agiter ou non durant la précipitation de la cellulose avait une influence quand à la quantité de LI pouvant se retrouver emprisonnée dans la cellulose.

De manière visuelle, avec le méthanol, il est préférable de ne pas utiliser d'agitation d'aucune sorte et d'augmenter la surface d'affinité entre le LI et le non-solvant afin de voir une cellulose précipitée quasi-transparente et donc débarrassée de tout LI. Cette étape peut nécessiter plusieurs filtrations et lavages afin que la cellulose soit la plus propre possible. Lorsque le non-solvant (incolore) ne se colore plus, alors la diffusion est terminée. Cela peut prendre plusieurs jours.

Inversement, avec l'eau distillée, il est préférable d'avoir recours à une agitation forte, de 24 à 48h, afin de contraindre le LI à se diffuser et donc libérer la cellulose propre. Des filtrations et des lavages peuvent être nécessaires: en effet, de saturation du non-solvant peut expliquer qu'en présence d'un ajout « propre » de non-solvant la cinétique de diffusion du LI vers ce dernier augmente.

Cependant, afin de rendre plus propres les LI et de pouvoir les réutiliser dans de nouvelles dissolutions sans qu'ils contiennent encore du non-solvant très difficile à séparer pour certains (comme l'eau distillée) et dans un but d'économie de temps, d'argent et d'énergie, nous avons développé l'emploi de liquide azéotropique comme non-solvant.

Nous avons donc utilisé:

- eau/dichlorométhane (1:1; v/v)
- eau/méthanol (2:1; v/v)
- méthanol/acétate d'éthyle (72:28; v/v)

Cette étude fut faite à partir du protocole de dissolution au four, avec 2% de CK dissout dans le LI C4. Nous avons cherché alors quel non-solvant permet d'obtenir le LI le plus propre. Nous avons alors mis à évaporer le filtrat (LI/non-solvant) durant 1h au rota-vap, à 52 mBar et à une température de 60°C. Moins un LI contient d'impuretés et plus son efficacité et la répétabilité des dissolutions seront préservées. Alors seulement, l'utilisation des LI comme prétraitements pourra être envisagée.

Chapitre 4 - Résultats

Les résultats concernant la synthèse des LI, la dissolution et régénération de la cellulose ainsi que le recyclage du LI et du non-solvant sont présentés dans ce chapitre.

4.1 Synthèse des liquides ioniques

Les méthodes de synthèse utilisées ont permis d'obtenir des LI avec un rendement élevé.

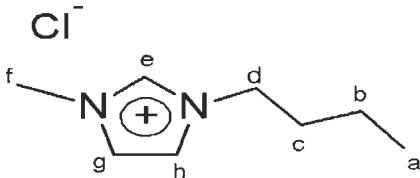
4.1.1 Sel de chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (1): [C₄C₁Im] [Cl] ou C4

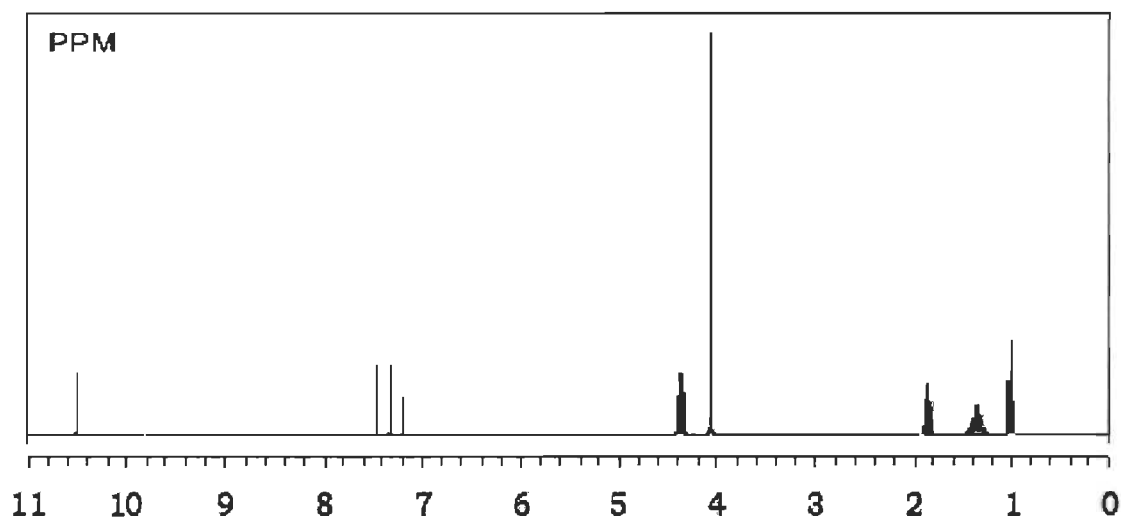
La voie de synthèse du C4 met en jeu une substitution nucléophile entre l'imidazole et le chlorobutane. Nous obtenons le C4 avec un rendement de 85%. Le produit étant très hygroscopique, il est placé immédiatement au dessiccateur et doit être entreposé avec précaution, à l'abri de l'humidité.

Les analyses RMN¹H réalisées, nous ont amenées aux résultats du tableau 4.1. Nous pouvons dire, selon la littérature rencontrée, que nous avons bien obtenu le LI C4. Cependant, lors des analyses des 2 synthèses, des pics non rattachés à la molécule subsistent. Dans le spectre RMN¹H de la synthèse 1 (Figure 4.1), il semble que le déplacement chimique enregistré à δ 7,26 ppm, soit dû à une impureté liée à la synthèse. Il doit probablement s'agir d'un réactif non totalement réagi. De même, dans le spectre de la synthèse 2 (Figure 4.2), le déplacement chimique enregistré à δ 2,05 ppm provient ici non pas de traces de réactifs mais au vu de sa forte intensité, nous pensons qu'il s'agit d'une impureté provenant de l'analyse comme des traces d'acétone.

Bien qu'ayant réalisé ces synthèses avec la plus grande précaution, des impuretés peuvent subsister. En effet, nous constatons la présence de pic à 7.17 ppm (Figure 4.1) ou 7.20 ppm (Figure 4.2) et à 2.11 ppm (Figure 4.2). Cependant, nous avons obtenu notre C4 qui va nous servir pour réaliser notre étude sur la dissolution et la récupération de la cellulose mais également pour l'étude sur la récupération du LI suite à la dissolution.

Tableau 4.1 Tableau récapitulatif des analyses RMN¹H du C₄C₁im [Cl⁻]

Cl^- 				
Type d'hydrogène (Hx)	Nombre d'intégration	Déplacement chimique δ (ppm)		Multiplicité des pics
		Synthèse 1	Synthèse 2	
Ha	3	0,92	0,84	triplet
Hb	2	1,34	1,26	multiplet
Hc	2	1,86	1,84	quintuplet
Hf	3	4,09	4,01	singulet
Hd	2	4,29	4,24	triplet
Hh	2	7,39	7,42	triplet
Hg	2	7,52	7,56	triplet
He	2	10,54	10,40	singulet

Figure 4.1 Spectre RMN¹H 1^{ère} synthèse du LI C4

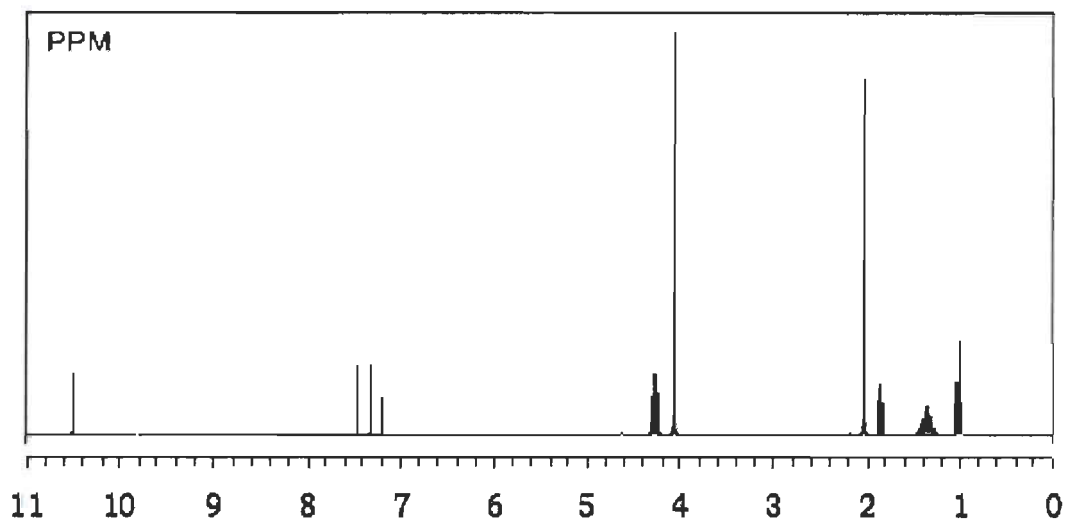


Figure 4.2 Spectre RMN¹H 2^{ème} synthèse du LI C4

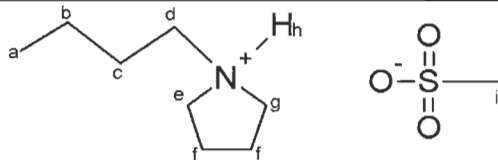
4.1.2 Sel de méthane sulfonate de 1-butylpyrrolidinium (2): BPL [CH₃SO₃]

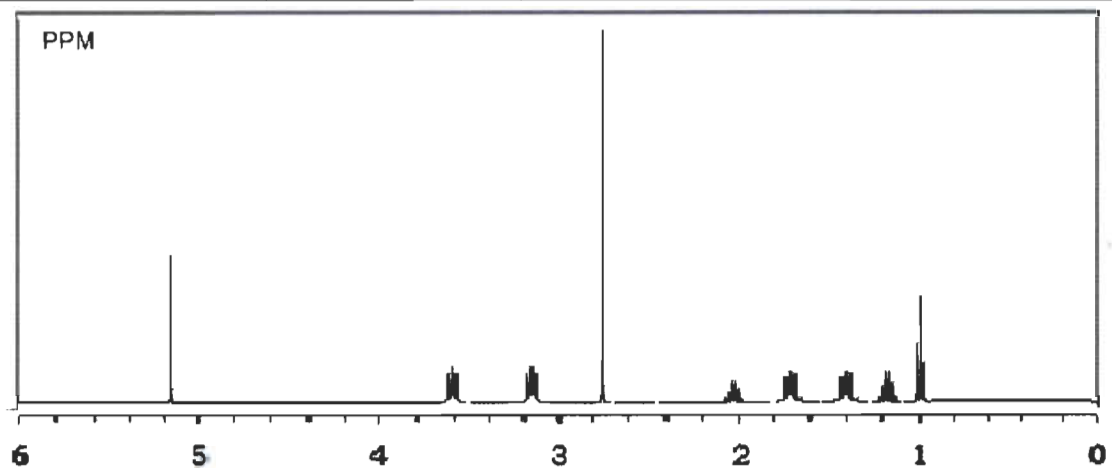
La voie de synthèse de ce LI met en jeu une réaction acido-basique en plus de la butanepyrrolidine et le méthane sulfonique. Nous obtenons alors une solution orange-brune avec un rendement de 75%.

L'analyse par RMN¹H (Figure 4.3), nous fourni les résultats récapitulés dans le Tableau 4.2.

Le spectre de la Figure 4.3 semble relativement propre bien que des pics n'apparaissent pas nettement définis. Il en ressort que nous avons synthétisé un LI à partir de la butylpyrrolidine. Nous allons l'utiliser afin de dissoudre la cellulose.

Tableau 4.2 Résultats RMN¹H du BPL[CH₃SO₃⁻]

<div style="text-align: center;">  </div>			
Type d'hydrogène (Hx)	Nombre d'intégration	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité des pics
Ha	3	0,98	triplet
Hd	2	1,17	triplet
Hb	2	1,40	multiplet
Hc	2	1,69	multiplet
Hf	4	2,08	multiplet
Hi	3	2,73	singulet
He	2	3,17	multiplet
Hg	2	3,62	multiplet
Hh	1	5,16	Singulet

Figure 4.3: spectre RMN¹H du LI BPL[CH₃SO₃⁻]

4.1.3 Sel de méthane sulfonate de 1-éthylpyrrolidinium (3): EPL [CH₃SO₃]

La voie de synthèse de ce LI est une réaction acido-basique. Nous obtenons alors une solution orange-brune avec un rendement r massique (r = 100%).

L'analyse par RMN¹H est donnée Figure 4.4.

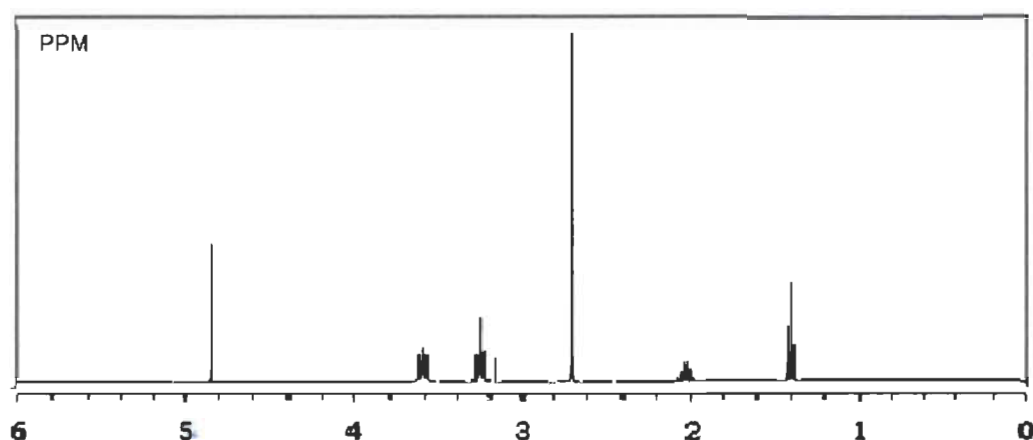
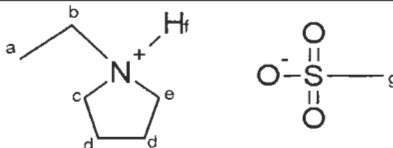


Figure 4.4: spectre RMN¹H du LI EPL[CH₃SO₃]

L'analyse de ce spectre RMN¹H réalisé, nous fourni les informations résumées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 Résultats RMN¹H de l'EPL[CH₃SO₃]

			
Type d'hydrogène (Hx)	Nombre d'intégration	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité des pics
Ha	3	1,34	triplet
Hd	4	2,08	multiplet
Hg	3	2,69	singlet
Hc	2	3,05	multiplet
Hb	2	3,25	quadruplet
He	2	3,63	multiplet
Hf	1	4,82	singlet

Ce spectre semble relativement propre bien que des pics n'apparaissent pas nettement définis. Il existe néanmoins, un déplacement chimique propre à δ 3,34 ppm correspondant à un doublet. Ce pic doit provenir d'une impureté restante dans le LI provenant d'un réactif non réagi. Nous ne sommes pas parvenus à déterminer l'origine de ce pic.

Cependant, nous avons synthétisé un LI à partir de l'éthylpyrrolidine, que nous allons utiliser pour dissoudre la cellulose.

4.1.4 Sel de méthane sulfonate de 1-méthylpyrrolidinium (4): MPL [CH₃SO₃]

Cette synthèse se fait selon une réaction acido-basique. Nous obtenons alors une solution orange-brune dans un premier temps. Puis, en le conservant à température ambiante, ce liquide se transforme en solide rosé. Le rendement de réaction est massique ($r = 100\%$).

Nous réalisons l'analyse RMN¹H de ce composé, nous obtenons la courbe de la figure 4.5.

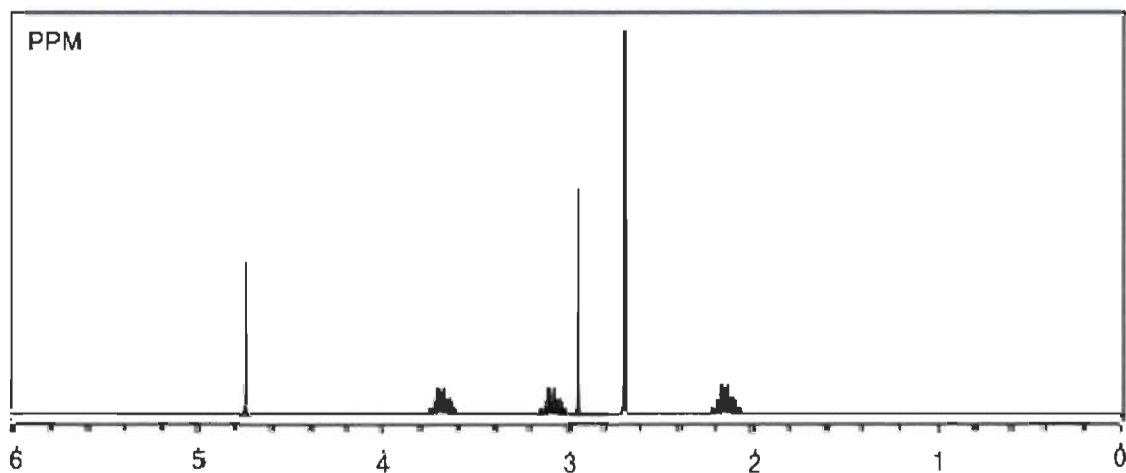
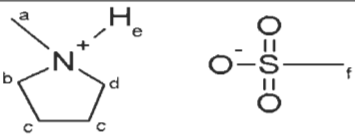


Figure 4.5 Spectre RMN¹H du LI MPL[CH₃SO₃]

De ce spectre RMN¹H réalisé, nous pouvons sortir les informations résumées dans le Tableau 4.4 :

Tableau 4.4 Résultats RMN¹H du MPL[CH₃SO₃⁻]

			
Type d'hydrogène (Hx)	Nombre d'intégration	Déplacement chimique δ (ppm)	Multiplicité des pics
Hc	4	2,10	multiplet
Hf	3	2,70	singulet
Ha	3	2,94	singulet
Hb	2	3,07	multiplet
Hd	2	3,66	multiplet
He	1	4,73	singulet

Ce spectre semble relativement propre bien que des pics n'apparaissent pas nettement définis. Il n'existe apparemment aucune impureté dans ce LI.

Nous avons synthétisé un LI à partir de la méthylpyrrolidine, que nous allons utiliser pour dissoudre la cellulose.

4.2 Synthèse de liquides ioniques à polarité commutable (LIPC)

Contrairement à la synthèse de LI classique, celle-ci ne se fait pas selon une réaction nucléophile ou acido-basique directe. Celle-ci s'effectue en deux temps. Nous avons une réaction acide-base dans laquelle l'alcool primaire joue le rôle d'acide et le DBU celui de base. Par la suite, l'ion alcoolate formé R-O⁻ attaque le carbone du CO₂ ajouté pour former l'anion R-O-COO⁻.

Nous avons donc réalisé cette synthèse en utilisant comme alcool primaire : le butanol, l'hexanol, l'heptanol et l'octanol. Les analyses FT-IR et RMN¹H nous permettent de déterminer si la synthèse de LIPC a fonctionné.

Au préalable, nous avons effectué une analyse FT-IR du DBU afin de déterminer les groupements caractéristiques.

La molécule de DBU est représentée Figure 4.6 :

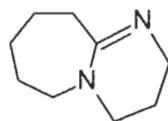


Figure 4.6 Représentation moléculaire du DBU

Nous réalisons une analyse FT-IR du DBU, afin d'étudier les modifications apparues au cours de la synthèse. L'analyse donne la Figure 4.7 :

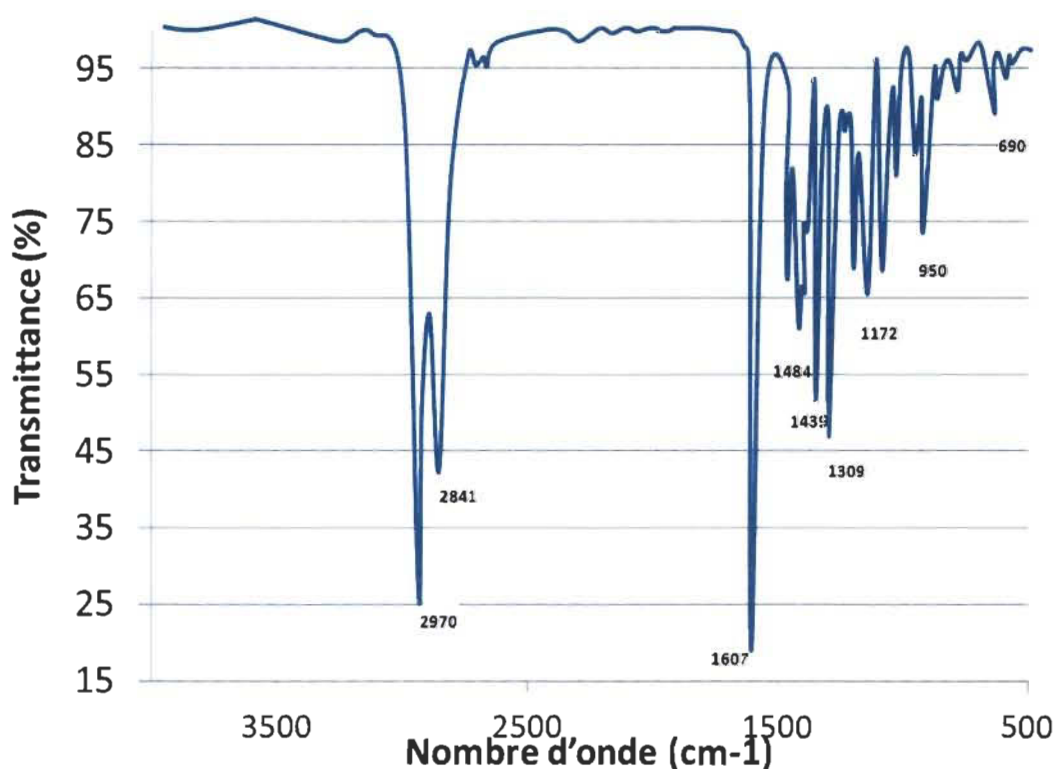


Figure 4.7 Spectre FT-IR du DBU

L'analyse de ce spectre est la suivante:

Alcane CH_x $\nu = 2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$, nous avons $\nu = 2920\text{-}2841\text{ cm}^{-1}$

Amine N-H déformation cycle aromatique $\nu = 1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, nous avons un signal de $\nu = 1607\text{ cm}^{-1}$

Alcane CH_x déformation $\nu = 1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, nous avons $\nu = 1484 - 1439\text{ cm}^{-1}$

Amine C-N $\nu = 1350\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$, nous avons $\nu = 1309\text{ cm}^{-1}$

L'identification de ces groupements caractéristiques servira par la suite à identifier la persistance ou la disparition de ces groupements au cours de la synthèse. Ceci nous permettra par la suite d'effectuer l'analyse des LIPC à partir du DBU.

4.2.1 Avec l'heptanol ($C_7H_{16}O$)

Avant le barbotage du CO_2 , l'heptanol et le DBU forment un mélange avec 2 phases. A la fin de la synthèse, nous obtenons un solide blanc suite à l'ajout du CO_2 .

Ce solide blanc est par la suite analysé par FT-IR (Annexe 1: spectre FT-IR du DBU réagi avec heptanol). Nous retrouvons les pics caractéristiques du DBU avec les valeurs suivantes :

- Alcane CH_x $\nu = 2923-2848\text{ cm}^{-1}$
- Amine N-H $\nu = 1596\text{ cm}^{-1}$ dont la bande est plus large
- Amine C-N $\nu = 1357-1312\text{ cm}^{-1}$

Cependant, nous constatons l'apparition de 2 pics très larges mais cependant mal définis. Nous trouvons à $\nu = 3250\text{ cm}^{-1}$ une bande large aplatie pouvant correspondre à la fonction alcool caractérisée par une bande large définie à $\nu = 3400\text{ cm}^{-1}$, cependant si on tient compte de la bande large $\nu = 2680\text{ cm}^{-1}$, on peut voir ces deux bandes larges comme une seule qui correspond au OH d'un acide $\nu = 3200-2500\text{ cm}^{-1}$. De même, nous trouvons le C-O acide à $\nu = 1440-1395\text{ cm}^{-1}$, que nous observons à $\nu = 1453\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre est difficilement identifiable mais cependant, on peut néanmoins en déduire qu'il semblerait que nous sommes parvenus à la synthèse d'un LIPC.

4.2.2 Avec l'hexanol ($C_6H_{14}O$)

Avant le barbotage du CO_2 , l'hexanol et le DBU forment un mélange avec 2 phases, pas clairement distinctes. Cependant, à la fin de la synthèse, nous obtenons un solide blanc suite à l'ajout du CO_2 .

Ce solide blanc est par la suite analysé par FT-IR (Annexe 2: spectre FT-IR du DBU réagi avec hexanol).

Nous retrouvons les pics caractéristiques du DBU avec les valeurs suivantes :

- Alcane CH_x $\nu = 2926-2855 \text{ cm}^{-1}$
- Amine N-H $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$
- Amine C-N $\nu = 1272 \text{ cm}^{-1}$

Cependant, nous constatons l'apparition de 2 pics étroits aplatis mais cependant mal définis. Nous trouvons à $\nu = 3241 \text{ cm}^{-1}$ un pic étroit pouvant correspondre à la fonction alcool caractérisée par une bande large définie à $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$, cependant si on tient compte de la bande large $\nu = 2680 \text{ cm}^{-1}$, on peut voir ces deux bandes larges comme une seule qui correspond au OH d'un acide $\nu = 3200-2500 \text{ cm}^{-1}$. De même, nous retrouvons le C-O acide à $\nu = 1440-1395 \text{ cm}^{-1}$, que nous observons à $\nu = 1449 \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse du spectre, nous confirme les résultats attendus. Il semble donc que nous avons synthétisé un LIPC.

4.2.3 Avec le butanol (C₄H₁₀O)

Avant le barbotage du CO₂, le butanol et le DBU forment 2 phases, pas clairement distinctes. Cependant, à la fin de la synthèse, nous obtenons un liquide huileux de couleur jaune-brun, suite à l'ajout du CO₂.

Cette huile est par la suite analysée par FT-IR (Annexe 3: spectre FT-IR du DBU réagi avec butanol).

Nous retrouvons les pics caractéristiques du DBU avec les valeurs suivantes :

- Alcane CH_x $\nu = 2926-2865 \text{ cm}^{-1}$
- Amine N-H $\nu = 1627 \text{ cm}^{-1}$
- Amine C-N $\nu = 1278 \text{ cm}^{-1}$

Cependant, nous constatons l'apparition de 2 pics étroits aplatis, mal définis. Nous trouvons à $\nu = 3241 \text{ cm}^{-1}$ un pic étroit pouvant correspondre à la fonction alcool caractérisée par une bande large définie à $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$, cependant si on tient compte de la bande large $\nu = 2650 \text{ cm}^{-1}$, on peut voir ces deux bandes larges comme une seule qui correspond au OH d'un acide $\nu = 3200-2500 \text{ cm}^{-1}$. Nous trouvons également, la présence de C-O acide à $\nu = 1440-1395 \text{ cm}^{-1}$, que nous observons à $\nu = 1449 \text{ cm}^{-1}$.

L'analyse du spectre, nous confirme les résultats attendus. Il semble donc que nous avons synthétisé un LIPC.

4.2.4 Caractéristiques à retenir

Sur ces spectres FT-IR, nous constatons la présence de légères traces d'alcool qui n'a pas réagi (pic OH à $\nu = 3251 \text{ cm}^{-1}$) mais également l'apparition d'un pic large, étendu qui correspond à la présence du groupement carboxylique dans le LIPC obtenu (pic étendu de $\nu = 3400 \text{ à } 2800 \text{ cm}^{-1}$). Ces spectres ne nous permettent pas de conclure avec précision sur la structure des solvants ioniques obtenus. Cependant, ils apportent une bonne illustration. En effet, il est indispensable de déterminer la nature des groupements présents dans ces LIPC. Le croisement de ces spectres avec des analyses RMN¹H permettrait de définir avec certitudes la nature de ces solvants. Étant donné que la cellulose est insoluble dans ces LIPC, nous ne poursuivons pas l'analyse.

4.3 Dissolution et précipitation de la cellulose

Par les procédés existants, la dissolution de la cellulose est rendue difficile du fait de l'organisation en feuillets de celle-ci. Les parties cristallines démontrent la grande organisation de ce polysaccharide. Les liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires rendent difficilement pénétrables toutes formes de traitement. De plus de nos jours, l'emploi de solvants répondants aux attentes de la chimie verte, rend l'élaboration de nouveaux solvants comme les liquides ioniques inévitables. Les LI doivent donc, dans un premier temps, dissoudre la cellulose.

4.3.1 Dissolution de la cellulose

Plusieurs facteurs entrent en jeu pour dissoudre la cellulose (Figure 4.8) : la température de réaction, la nature du LI employé, la concentration de cellulose que l'on cherche à dissoudre ainsi que la nature de la cellulose elle-même. En effet, plus une cellulose comporte de parties cristallines et plus la dissolution est difficile.

Tous ces essais ont été faits dans les mêmes conditions expérimentales, c'est-à-dire au four à 105°C avec 5% (m/m) de cellulose CK mis à réagir avec le LI ou LIPC. La dissolution de la cellulose est évaluée visuellement. La dissolution est considérée comme complète lorsque le LI ne contient aucune particule et est transparent.

Comme nous le savons, l'action du LI vis-à-vis de la cellulose se fait principalement en fonction de la nature de l'anion.

En effet, plus l'anion est volumineux et plus il aura du mal à pénétrer la cellulose afin de réduire les liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Cela a pour effet de déstabiliser la structure de la cellulose afin de la rendre soluble dans le LI. Ici, bien que les LI imidazolium et pyrrolidinium dissolvent la cellulose, il faut cependant constater que les temps de dissolution ne sont pas les mêmes.

Dans le cas des LI imidazolium, la dissolution prend 24h dans ces conditions alors que les LI pyrrolidinium celle-ci peut prendre entre 4 et 5 jours. Cette différence de temps de réaction est très importante. Il semble que cette différence provienne de l'anion CH_3SO_3^- qui est plus volumineux et donc moins mobile que l'ion chlorure Cl^- . Son action est donc limitée à travers le réseau cristallin de la cellulose.

Concernant les LIPC synthétisés à partir du DBU, ils semblent ne pas dissoudre la cellulose. On peut voir aussi que l'anion R-O-COO^- , où R peut être une chaîne alkyle en C4, C6 ou C7, peut être à l'origine de leurs inactions. Il est donc préférable d'employer un LI possédant un anion mobile et peu volumineux. Plus celui-ci sera important et moins l'action du LI sera efficace pour la dissolution.

En effet, la pénétration et la mobilité de l'anion pour ouvrir le réseau cristallin sont primordiales. Cependant, même si les liquides ioniques ne dissolvent pas la cellulose, ils peuvent néanmoins altérer la structure, l'organisation de la cellulose. On peut imaginer que cela puisse permettre des réactions, de manière plus douce.

4.3.1.2 Concentration de la cellulose

A partir des résultats obtenus pour dissoudre la cellulose, nous nous sommes intéressés à la quantité de cellulose pouvant être solubilisée. Nous avons mis dans les LI des quantités allant de 2 à 10 % (m/m).

Nous cherchons également à voir quelle influence l'augmentation de concentration de cellulose présente dans le LI peut jouer.

Ce que nous voyons c'est qu'il existe une grande variabilité. La dissolution de 2% peut prendre 3h, sur 6 essais effectués, dans le cas du C4 issu de la deuxième synthèse alors qu'elle prend 24h, sur 3 essais, dans le cas du C4 initial. Cela peut indiquer que le LI C4 d'origine contient des impuretés rendant la dissolution moins efficace. Il est donc impératif de réaliser la synthèse, ainsi que le lavage du LI avec précaution. Le même constat peut être fait si on dissout 5% de cellulose dans les mêmes LI. Cependant, dans ce cas l'écart est plus important encore.

Dans le C4 original, la dissolution totale est observée après 5 à 6 jours, alors qu'elle ne prend que 24h dans le cas du LI issu de la deuxième synthèse. Cette augmentation du temps de dissolution joue un rôle important pour la précipitation de la cellulose et la récupération de LI. Plus, la cellulose met de temps à se dissoudre, plus le LI réagit, ce qui rend difficile sa récupération mais également celle de la cellulose.

Nous avons également effectué deux dissolutions à 10% avec le $C_4C_{1im}[Cl^-]$ et le $C_6C_{1im}[Cl^-]$, tous les deux fournis. Il en ressort que dans les deux cas cette dissolution prend entre 8 et 9 jours. La dissolution s'effectue dans la longueur, ce qui se révélera néfaste par la suite pour la récupération de la cellulose et du LI. Dans les 2 cas, les produits sont trop souillés pour être exploités. Donc, il est possible de dissoudre 10% de cellulose dans les LI mais dans ce cas, il est impossible d'imaginer à l'heure actuelle de récupérer une cellulose propre et un LI pouvant être réutilisé.

En conclusion, dissoudre la cellulose est possible (de 2 à 10%) dans les LI imidazolium. Cependant, l'augmentation du temps de réaction pour ce faire, affecte, altère fortement les propriétés et la propreté de nos LI et de nos celluloses.

4.3.1.3 Nature de la cellulose

En plus de la concentration de la cellulose à dissoudre dans les LI, un autre paramètre d'efficacité doit être étudié. En effet, selon la nature de la cellulose, l'action de dissolution peut varier. Nous savons que la cellulose doit son insolubilité dans les solvants organiques et/ou inorganiques dans des conditions normales du fait de sa grande

organisation fibrillaire, liée à sa structure en feuillets provenant des liaisons hydrogènes qui la constituent. La cellulose CK possède une alternance de zone amorphe et de zone cristalline, alors que la cellulose CMC ne se compose que de structure cristalline. On peut s'attendre à ce que la CMC soit plus difficile à dissoudre du fait de sa composition cristalline par rapport à la CK qui contient des zones amorphes, plus propices à l'action du LI.

Or, nous avons effectué le même type de dissolution avec ces deux types de cellulose. Le constat est : dans les deux cas, en effectuant la dissolution de 5% de cellulose dans le LI C4, celle-ci est réalisée dans les 24h. Cependant, si on regarde la dissolution en détail, on remarque que la dissolution de la CMC se fait avec un temps de décalage par rapport à celle de CK. Cela provient de la présence de zones amorphes chez CK ce qui facilite la pénétration et donc l'action du LI pour ouvrir les liaisons hydrogènes. La structure mieux organisée de la CMC ralentit l'action du LI mais ne modifie pas le temps total de la dissolution.

4.3.2 Précipitation de la cellulose

Suite à la dissolution, la récupération de la cellulose est une étape délicate. En effet, il faut déterminer le non-solvant permettant de précipiter la cellulose de la manière la plus propre possible mais également ayant une grande affinité pour le LI afin de récupérer le LI emprisonné dans la cellulose. Cette affinité est primordiale afin de récupérer une cellulose propre, cependant il faut garder à l'esprit que nous voulons récupérer également le LI afin de le réutiliser, il est donc nécessaire de pouvoir séparer, après précipitation et filtration de la cellulose, le LI du non-solvant. En effet, dans tous les cas, il a fallu effectuer une alternance d'ajout de non-solvant (incolore) qui se colore au fur et à mesure que le LI libère la cellulose avec les filtrations de la cellulose. Après chaque filtration, un nouvel ajout de non-solvant est fait. Ce mode opératoire est répété jusqu'à ce que le non-solvant reste incolore : il n'y a alors plus de diffusion de LI dans le non-solvant. Ces étapes peuvent prendre plusieurs jours.

C'est une étape délicate et très importante pour concevoir les LI non pas comme traitements de la cellulose mais comme prétraitements. Nous avons donc cherché plusieurs non-solvants et nous avons testé les solvants suivants : acétone,

dichlorométhane, méthanol, eau distillée et des solvants azéotropes. Cependant, il est indispensable de tenir compte du mode de précipitation : agitation, température, surface d'échange LI/non-solvant. Dans notre cas, la précipitation se fera à température ambiante (25°C).

4.3.2.1 Nature du non-solvant

Il est indispensable que notre non-solvant précipite la cellulose dans les meilleures conditions de propreté.

Les essais avec l'acétone ne donnèrent rien. L'acétone ne précipite pas la cellulose. Elle ne présente pas d'affinité avec le LI.

Les essais avec le dichlorométhane furent abandonnés car bien que le CH_2Cl_2 précipite la cellulose, ce solvant ne possède pas assez d'affinité pour que celle-ci soit propre. En effet, la cellulose a un aspect marron-noir. Il apparaît clairement que du LI se soit retrouvé emprisonné au cours de la précipitation. Ces impuretés sont néfastes pour la récupération du LI et nous démontre que ce non-solvant ne convient pas.

Nous avons par la suite utilisé l'eau distillée et le méthanol (MeOH). Avec ces deux solvants, la cellulose précipitée est propre. Cependant, évaporer l'eau distillée demande du temps (plusieurs heures), de l'énergie (haute température, jusqu'à 80-90°C).

De plus, les LI étant très hygroscopiques, recueillir des LI propres est rendu difficile. Avec le MeOH, la cellulose est propre mais cela dépend du mode opératoire appliqué lors de la précipitation. L'évaporation du MeOH nécessite cependant 1h d'évaporation sous vide à 60°C afin de récupérer un LI propre. La qualité de la cellulose, pour ces deux cas provient de l'application ou non de l'agitation. Cependant, il apparaît que la cellulose soit plus claire, semble donc plus propre avec l'eau distillée plutôt qu'avec le MeOH. Cependant le MeOH possède l'avantage d'être plus volatil, facilitant alors par la suite sa séparation du LI.

Nous constatons donc que bien que ces non-solvants soient efficaces, bien que les conditions de traitement pour la séparation demandent du temps et de l'énergie. Le recours à des non-solvants dits azéotropes est alors envisageable [122]. Ce sont des

solvants dont les températures d'évaporation sont plus basses, et plus raisonnables dans le cadre de l'exploitation industrielle.

Les solvants azéotropes testés sont les suivants :

- eau/dichlorométhane (1:1; v/v)
- eau/méthanol (2:1; v/v)
- méthanol/acétate d'éthyle (72:28; v/v)

Avec ces solvants, la précipitation de la cellulose se fait parfaitement, à l'image de l'emploi de l'eau et du MeOH. Les celluloses recueillies sont acceptables bien qu'apparaissant d'aspect encore une fois non pures.

4.3.2.2 Condition de précipitation

Bien des différences de qualité apparaissent selon l'emploi d'un non-solvant au dépend d'un autre. L'agitation au cours de la précipitation est un facteur dont il faut tenir compte. En effet, dans le cas de l'utilisation de l'eau distillée, il est préférable d'agiter fortement durant plusieurs heures afin de permettre au LI de diffuser dans ce non-solvant. Cette agitation libère le LI emprisonné dans la cellulose. Sans agitation, la cellulose précipitée est jaune-marron ; on peut imaginer qu'elle contient beaucoup de LI.

A l'inverse, dans le cas du MeOH, la diffusion se fait préférentiellement sans agitation. Dans ce cas, il semble en effet, que la cellulose précipite, sous la forme d'un film renfermant le LI. Sans agitation, ce LI emprisonné est libéré par diffusion simple dans le MeOH. Lorsque nous agitions, la cellulose précipitée se fragmente en petits morceaux, emprisonnant le LI mais il semble que celui-ci ait beaucoup plus de mal à sortir du fait de la formation de ces fragments. La cellulose précipite alors tout autour du LI, l'enfermant totalement et rendant nulle sa diffusion.

Donc, si on emploie l'eau distillée, il faut privilégier une agitation forte. Au contraire, avec le MeOH, il faut éviter toute forme d'agitation afin d'éviter « l'encapsulation du LI » dans la cellulose précipitée. Il est à noter également dans le cadre du MeOH, que plus la surface d'échange est grande et meilleure est la diffusion. Il faut donc privilégier

la précipitation dans le plus grand volume possible, afin d'avoir la formation d'un film de cellulose précipitée le plus fin possible, ce qui permet une meilleure diffusion.

Une bonne diffusion du LI dans le non-solvant est primordiale afin de récupérer la cellulose la plus propre que possible mais également afin de limiter les pertes en LI, liées à leur emprisonnement.

4.3.3 Répétitions des dissolutions et récupération des LI

Les LI possèdent des propriétés intéressantes, telles qu'une grande stabilité chimique, thermique, de composition selon le but recherché. De plus, les LI ne possèdent pas ou peu de tension de vapeur. Cette propriété rend leur utilisation dans les réactions intéressante, du fait de leur faible volatilité.

Cependant, sa synthèse doit être effectuée avec précaution, sans impureté, afin de ne pas altérer ces propriétés. De plus, le coût de synthèse d'un LI est élevé, voire très élevé selon le solvant ionique voulu. Il est donc impensable d'imaginer comme traitement le LI. Les coûts de réaction sur la cellulose sont alors exorbitants.

Dans le cadre du développement de ces solvants comme solvants verts, il est donc préférable de les utiliser comme moyens de prétraitement. Pour se faire, il est nécessaire d'étudier la répétabilité de dissolution de la cellulose et la récupération des LI. Le protocole est illustré par la Figure 4.9.

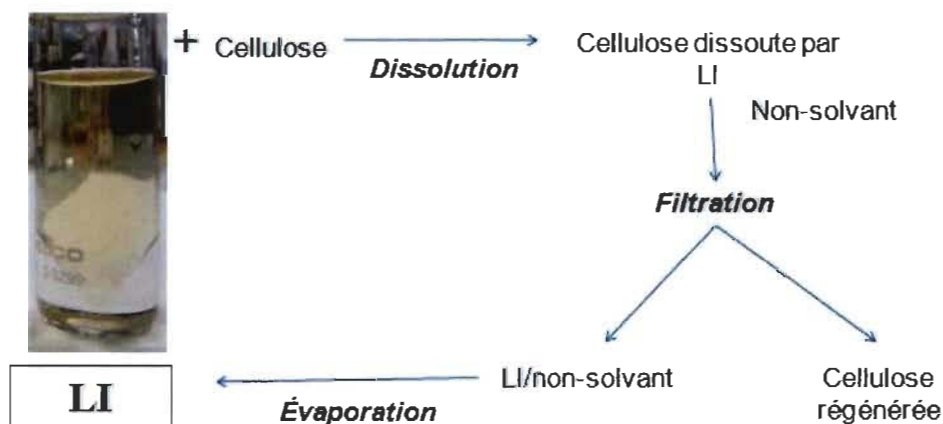


Figure 4.9 Protocole de dissolution de la cellulose et de récupération du LI

4.3.3.1 Essais à partir du C₄C₁im[Cl]

Nous avons effectué plusieurs essais afin de déterminer dans quelles conditions, le LI reste le plus propre malgré les dissolutions. Nous avons donc effectué plusieurs dissolutions à partir du LI C₄C₁im[Cl], répertoriées dans le Tableau 4.6 :

Tableau 4.6 Essais de répétabilité avec le LI C4

Essai	Synthèse du C4	Cellulose	% (m/m)	Condition	Temps	Non-solvant	Agitation	Nombre de dissolutions
1	1	CK	5	four	6 jours	CH ₂ Cl ₂	centrifugation	1
2	2	CK	5	four	5 jours	MeOH	oui	1
3	3	CK	5	four	24/48h	MeOH	non	3
4	3	CMC	5	four	24/48h	MeOH	non	3
5	3	CK	5	four	24/48h	H ₂ O	oui	2
6	3	CK	5	four	24h	H ₂ O	non	2
7	3	CK	2	bain marie	3h	H ₂ O	non	1

Dans ce tableau, le nombre de dissolutions représente le nombre de dissolutions successives qu'il a été possible de faire dans les mêmes conditions avec le même LI. C'est-à-dire pour lesquelles, le LI et la cellulose étaient exploitables. On arrêtait un essai lorsque le LI n'était plus exploitable : trop d'impuretés ou forte dégradation. La présence d'impuretés était évaluée par le spectre RMN. Il apparaît que selon les conditions expérimentales les résultats obtenus sont très différents.

L'essai 1a permis de réaliser deux dissolutions. Cependant, dans les 2 cas la cellulose précipitée est inexploitable. En effet, celle-ci est noire, très sale. On soupçonne une forte présence de LI emprisonné. Cela se vérifie à la fin de la dissolution, la cellulose est placée au four afin de la sécher pour les analyses. Cette dernière devient molle, visqueuse, dû au LI qu'elle comporte. L'abandon du CH₂Cl₂ est décidé car le LI n'est

plus propre et ne permet pas sa diffusion hors de la cellulose précipitée. Nous avons testé la centrifugation pour cet essai. Cette idée fut abandonnée car elle ne permet pas de faciliter la diffusion et donc la libération du LI.

Au cours de l'essai 2, nous pouvons dire que nous avons réussi une seule dissolution. En effet, la diffusion du LI dans le MeOH par agitation ne permit pas de recueillir une cellulose propre. Celle-ci a emprisonné le LI lors de sa précipitation.

De plus, le LI après évaporation ne permet pas une dissolution. Au lieu de mettre 24h comme lors de la première, la seconde met près de 5 jours. Cela indique que le LI contient des impuretés (traces de cellulose ou de non-solvant).

Au cours de l'essai 3, nous avons réalisé 3 dissolutions validées. Dans tous les cas, la cellulose apparaît légèrement jaunie, preuve qu'il reste du LI emprisonné. Celle-ci prend une couleur plus foncée, orange-brun avec le séchage. Cependant, le LI conserve ces propriétés de dissolution durant les 3 dissolutions, même si le temps de dissolution est doublé au cours de la dernière. C'est la preuve que le LI subit des altérations (perte, non-solvant encore présent) au cours des manipulations. On peut noter que la cellulose recueillie au cours de la dernière dissolution est nettement plus propre, elle a un aspect plus clair (transparence). Cela est dû à l'augmentation de la surface de diffusion au cours de la précipitation. En séchant, celle-ci brunie légèrement.

Au cours de l'essai 4, nous obtenons les mêmes résultats que pour l'essai 3, bien que cette fois-ci la cellulose utilisée est la CMC. La cellulose précipitée est relativement claire, en séchant brunie. Le LI est efficace durant les 3 dissolutions. Cependant, la première a mis 48h à effectuer la dissolution, là où les 2 suivantes ont pris 24h. Cela doit provenir d'un mauvais séchage de la cellulose initiale. La CMC doit contenir encore de l'eau ce qui ralentit sa dissolution.

Au cours de l'essai 5, nous réalisons 2 dissolutions donnant une cellulose très propre, blanche au séchage, après précipitation par agitation. Cependant, nous rencontrons des difficultés à éliminer les traces d'eau distillée (H_2O_d) malgré que le LI récupéré soit placé au four à $105^{\circ}C$ durant la nuit. Cette difficulté à recueillir un LI propre n'influence pas la deuxième dissolution et donne une cellulose sous forme de cristaux blancs, bien

que celle-ci se réalise en 2 fois plus de temps (48h) que la précédente. Cela est lié à la présence du non-solvant dans le LI qui diminue ses propriétés. Cette présence d'eau altère fortement la 3^{ème}. En effet, cette dernière est stoppée car la cellulose au bout de 5 jours n'est que partiellement dissoute et le LI est fortement dégradé (couleur noire, forte odeur de caramel).

Concernant l'essai 6, il se fait selon le même mode opératoire que l'essai 5, excepté que la précipitation se fait en l'absence d'agitation. Les deux premières dissolutions se font en 24h. Le LI semble propre donc, puisqu'aucune altération n'apparaît. Cependant, contrairement à l'essai 5, la cellulose précipitée est sale, voire totalement noircie pour la deuxième dissolution. Nous effectuons une troisième dissolution, qui est stoppée car au bout de 5 jours, le LI est noir avec une forte odeur de caramel et que la cellulose n'est que partiellement dissoute.

Enfin, l'essai 7 correspond à un essai rencontré dans la littérature. Ce protocole réalise la dissolution à l'aide d'un bain marie avec une agitation continue. Pour réaliser cet essai, nous avons mis la cellulose à dissoudre dans un incubateur-agitateur. Contrairement, à la littérature, la dissolution prend 3h, au lieu des 15 minutes prévues. Nous obtenons une cellulose propre. Le LI est récupéré et évaporé, nous essayons une seconde dissolution. Dans ces conditions expérimentales, la répétition semble impossible. Au bout de 5 jours, la deuxième dissolution est abandonnée.

Bien que la cellulose obtenue soit plus propre en utilisant l'eau distillée comme non-solvant, il apparaît que l'emploi du MeOH semble privilégié pour la répétition des dissolutions. En effet, l'eau distillée laisse plus de traces que le MeOH dans le LI. Ces traces sont le résultat des températures d'évaporation nettement différentes.

Des analyses RMN¹H (Figure 4.10-4.12) permettent d'illustrer ces propos.

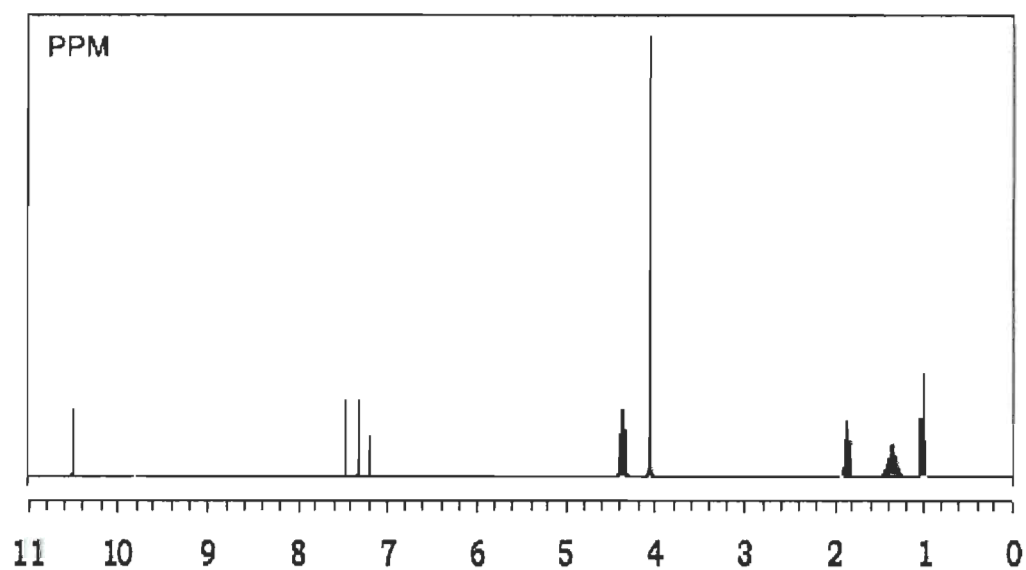


Figure 4.10 RMN ^1H du LI C4 avant dissolution

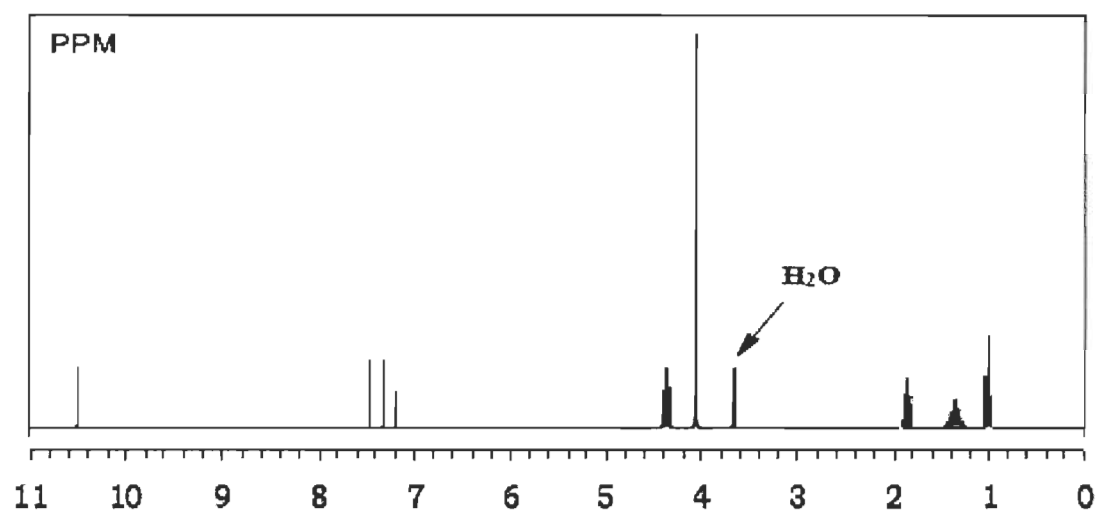


Figure 4.11 RMN ^1H du LI C4 après 3 dissolutions et régénérations avec le H₂O

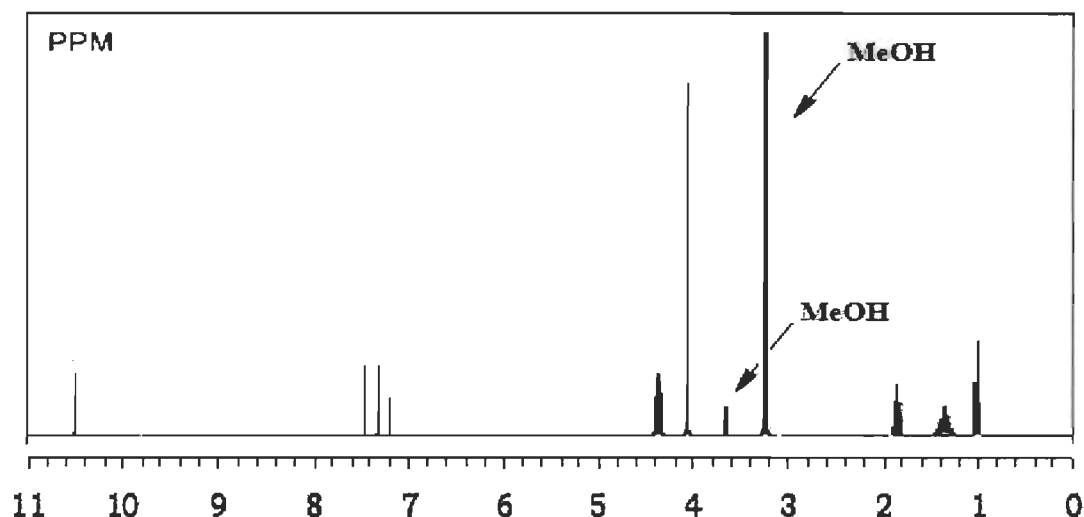


Figure 4.12 RMN¹H du LI C4 après 3 dissolutions et régénérations avec le MeOH

Nous constatons, par analyse de ces spectres RMN¹H, que nous récupérons bien le LI initial. Cependant, il apparaît que dans les 2 cas de régénérations de la cellulose (H₂O ou MeOH), le LI récupéré ne soit pas pur. Il comporte comme impuretés des traces des non-solvants utilisés. Dans le cas du MeOH, il semble que ces traces n'altèrent en rien l'action du LI à l'égard de la cellulose, contrairement aux traces d'eau.

4.3.3.2 Essais à partir des LI basés sur la pyrrolidine : LI PL

Nous avons réalisé la synthèse de 3 solvants ioniques à base de pyrrolidine. Nous avons donc testé la dissolution de la cellulose. Nous avons effectué une première dissolution avec chacun d'eux avec 5% de cellulose durant 5 jours. Nous avons réalisé la dissolution mais nous avons obtenu une cellulose marron-noire. Cela est problématique. Cependant, suite à la précipitation de la cellulose, nous recueillons le LI avec le non-solvant, en l'occurrence le MeOH. Les LI PL sont alors mis à évaporer afin de les purifier.

Une deuxième dissolution est lancée avec 2% de cellulose. Celle-ci est arrêtée car la solubilisation ne fonctionne pas et que les LI PL se dégradent. La dissolution de la cellulose avec les LI PL est difficile mais la répétition de celle-ci, même à concentration moindre, apparaît impossible. Ces résultats laissent penser également que plus une dissolution dure, plus le LI se dégrade. Ainsi, il semble préférable de privilégier un temps de dissolution court à une concentration élevée de cellulose à dissoudre.

Au vu de ces résultats, il apparaît que le seul solvant ionique pouvant être utilisé pour la dissolution de la cellulose et qui permet à la fois de répéter les dissolutions en conservant le LI, soit le $C_4C_{1im}[Cl^-]$.

4.3.4 Essais de solvants azéotropes

Afin de répéter les dissolutions, il est indispensable de récupérer le LI le plus propre possible. Il est en effet primordial que le LI ne contienne pas d'impuretés, du type traces de non-solvants, afin que ses propriétés de dissolution de la cellulose ne soient pas altérées. De plus, dans le cadre de nos travaux, nous extrapolons nos démarches pour l'industrie. A l'échelle industrielle, un gain d'énergie de chaleur et de temps pour les séparations du LI et du non-solvant est indispensable. Il est donc nécessaire d'étudier d'autres non-solvants, type azéotrope, permettant de recueillir une cellulose propre et un LI sans impureté avec des durées et des températures acceptables pour une industrie.

Nous avons donc réalisé 4 tests de dissolution et de précipitation de la cellulose selon le même protocole. Nous avons dissout au four à $105^{\circ}C$, 2% de cellulose dans le LI C4. Dans les 4 essais, la dissolution a duré 4h. Afin d'étudier lequel de ces liquides azéotropes est le plus efficace pour récupérer un LI propre, nous avons effectué l'évaporation entre $60^{\circ}C$ et $40^{\circ}C$ et à la pression de 50 mbar durant 1h.

Nous avons alors réalisé les spectres FT-IR des LI recueillis et nous les avons comparés au spectre FT-IR du LI C4 d'origine (voir Figure 4.13). Ainsi, nous pourrions voir si les LI sont propres ou contiennent encore des impuretés.

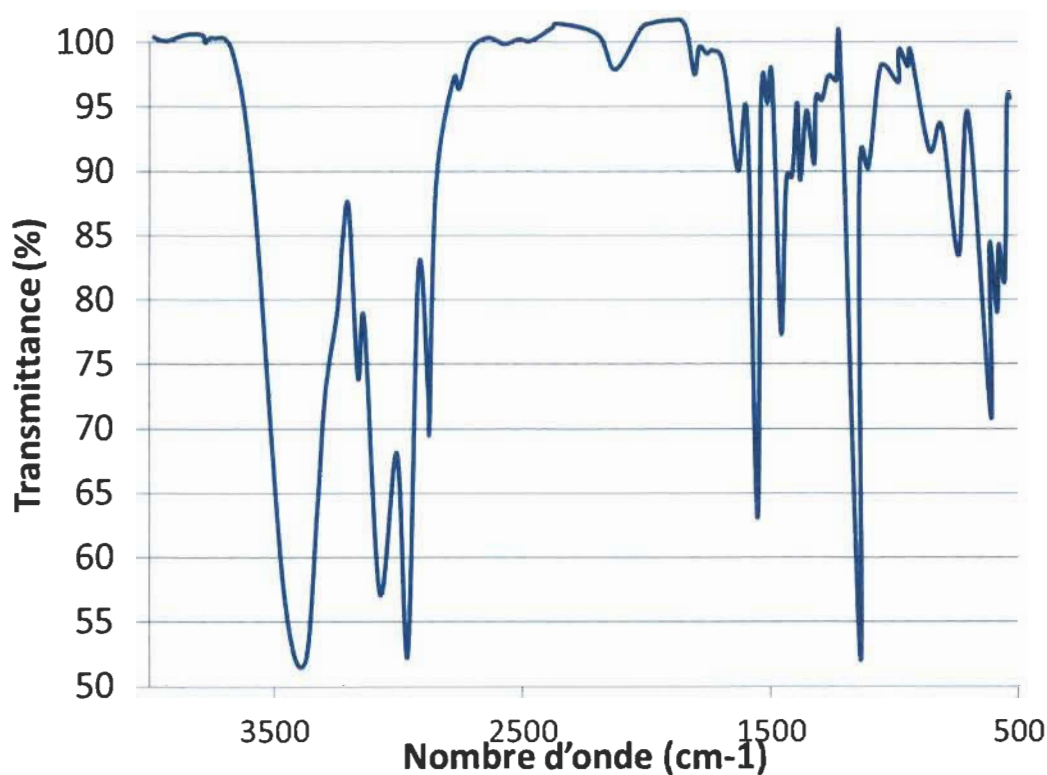


Figure 4.13 Spectre FT-IR du LI C4

Sur ce spectre, nous retrouvons des pics caractéristiques du LI C4, qui sont les suivants :

- $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ appartient aux NH (amine) $\nu = 3400-3300 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 3138-3067 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux NH (amide) $\nu = 3350-3070 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 2957-2940-2868 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux alcanes CHx $\nu = 2950-2850 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 1637-1562 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux NH déformés $\nu = 1650-1550 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 1477 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux CHx déformés $\nu = 1500-1400 \text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 1166 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux C=N $\nu = 1180-1040 \text{ cm}^{-1}$

En comparant avec les spectres obtenus avec les azéotropes, nous ne distinguons pas d'apparition de pics caractéristiques. Néanmoins, nous observons la diminution, voire la disparition de pics distinctifs du LI C4.

Avec le non-solvant MeOH/AcEt (Annexe 5: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec MeOH/AcEt), nous notons une nette réduction des pics $\nu = 3140$ à 2800 cm^{-1} . Pour le non-solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (Annexe 4: spectre FT-IR récupération LI C4 avec

H₂O/MeOH), cette diminution est plus marquée encore. Cependant, dans les deux cas, nous pouvons déduire que ces diminutions de ces pics peuvent provenir de l'apparition du pic à $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'alcool. C'est une bande large, qui peut être cachée par le pic à $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à NH.

En ce qui concerne le non-solvant H₂O (Annexe 7: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec H₂O), non azéotrope mais servant de référence, nous constatons la disparition en quasi-totalité des pics correspondants aux NH $\nu = 3140\text{-}2800\text{-}1637$ et 1562 cm^{-1} . Ces disparitions profitent à l'élargissement du pic à $\nu = 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'alcool, qui désigne la présence d'eau.

Enfin, avec le solvant azéotrope H₂O/CH₂Cl₂ (Annexe 6: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec H₂O/CH₂Cl₂), nous constatons une relative stabilité du spectre. En effet, les diminutions constatées dans les autres cas sont bien moins importantes, ce qui implique que le LI est plus propre.

D'après les spectres FT-IR, il apparaît que les non-solvants azéotropes les plus efficaces soient le H₂O/CH₂Cl₂ et MeOH/AcEt. Cette information peut être corrélée avec l'aspect des LI obtenus à la suite de l'évaporation. En effet, les 2 LI obtenus avec ces 2 liquides apparaissent visqueux, jaune clair, et propre à l'image du C4 initial.

Cependant, il semble impératif que ces LI doivent être analysés par RMN¹H, afin d'obtenir des résultats plus précis. Cependant, en raison de travaux, puis par perte de ces produits, les analyses ne purent avoir lieu.

Par comparaison de ces deux spectres avec les spectres présentés par les figures 4.14 et 4.15, nous retrouvons les déplacements électrochimiques liés au LI C4. Cependant, il apparaît qu'après évaporation du non-solvant azéotrope, des impuretés persistent dans la régénération du LI.

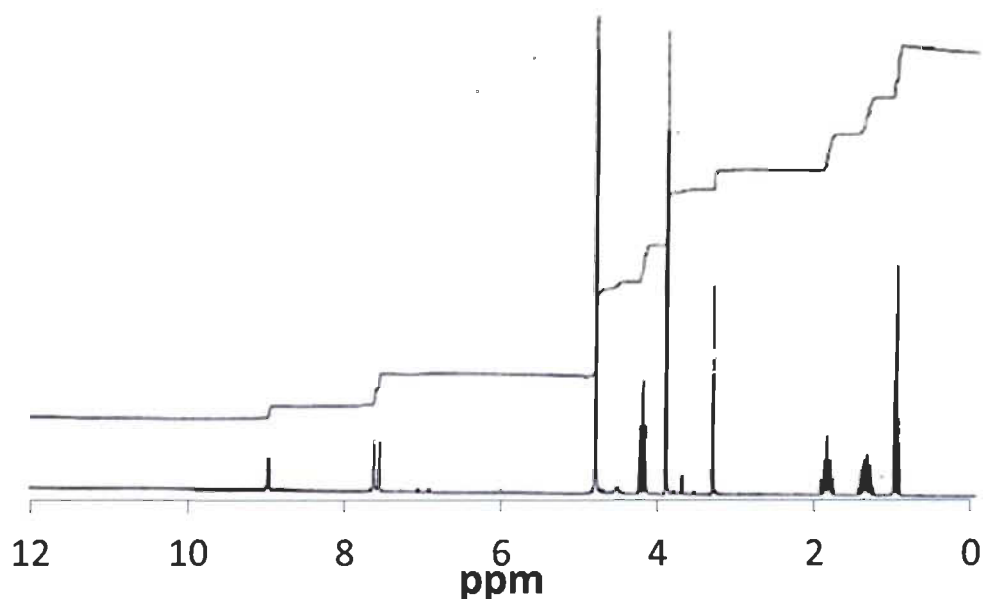


Figure 4.14 Spectre RMN ^1H du LI C4 après régénération par eau- CH_2Cl_2

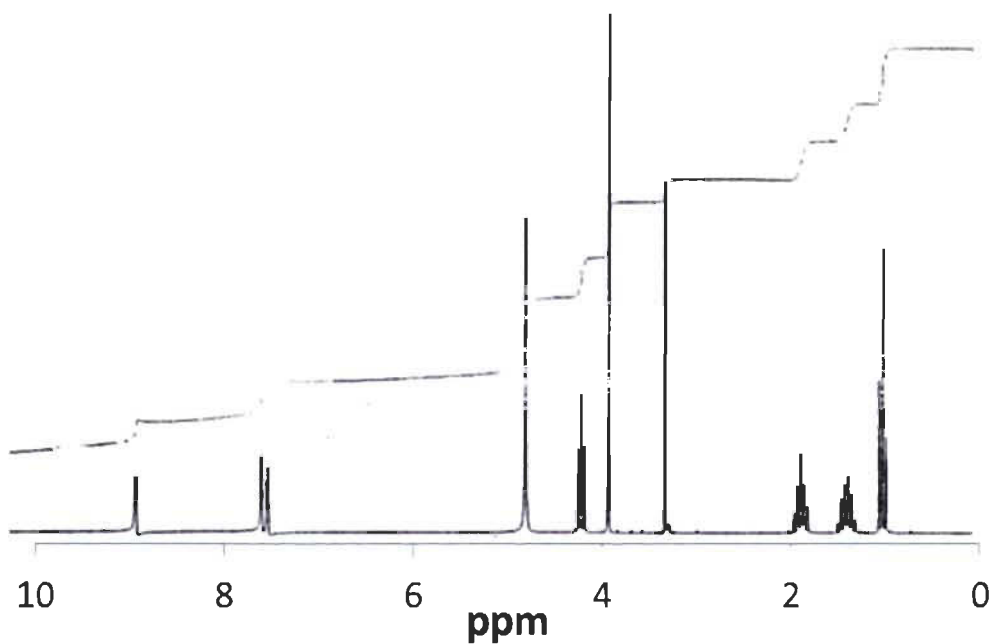


Figure 4.15 Spectre RMN ^1H du LI C4 après régénération par AcEt-MeOH

Ainsi, sur les deux spectres des figures 4.14 et 4.15, il persiste le pic résiduel du solvant utilisé pour réaliser les analyses : singulet à δ 3,31 ppm qui correspond au CD_3OD . De même, le singulet à δ 4,85 ppm révèle la présence d'eau, encore présente dans le solvant

ionique récupéré [123]. Cela démontre que le LI récupéré fut mal stocké ou trop longtemps (entraînant cette apparition d'eau du fait de son caractère très hygroscopique). Le stockage mais aussi le séchage sont des étapes très importantes dans l'hypothèse de réutiliser le LI pour une autre dissolution de cellulose.

Cependant, par ces deux spectres RMN¹H, nous pouvons conclure que d'un point de vue purement chimique, les LI C4 récupéré sont propres et bien identifiables. Ils restent néanmoins à améliorer les méthodes de purification afin d'optimiser leur réutilisation.

Concernant l'étude de ces solvants azéotropes, nous étudions également, en plus de la propreté du LI récupéré, les gains d'énergie (temps et température) que nous pouvons faire en utilisant ces non-solvants binaires, en comparaison avec les non-solvants classiques. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.7:

Tableau 4.7 Paramètres d'évaporation

Non-solvant	Température (°C)	Pression (mbar)	Durée
Eau distillée	80-90	250-300	4h-5h
MeOH	50-60	250-300	20-30 min
Eau distillée	70	50	2h-2h30
Eau/MeOH	70	50	1h
Eau/CH ₂ Cl ₂	50	50	30-40 min
MeOH/AcEt	40	50	30 min

Nous constatons que l'emploi de solvants azéotropes permet l'économie d'énergie et de temps. Il reste cependant à déterminer un outil afin d'estimer précisément ces gains d'énergie. Les solvants azéotropiques apparaissent donc comme des outils intéressants pour le développement des LI comme moyen de prétraitement de la cellulose : on récupère des LI purs (relativement selon leur temps de stockage avant réutilisation) et des traitements moins longs et à des températures plus basses, ce qui est un avantage certain pour l'élaboration d'un procédé industriel.

4.3.5 Estimation de pertes en LI

Au vu du mécanisme de dissolution de la cellulose (Figure 4.16) avec le C4, et au vu de la qualité des celluloses régénérées, il semble qu'au cours de la régénération, du LI se soit retrouvé emprisonné dans la cellulose. Il est indispensable de s'assurer que la totalité du LI soit recueilli.

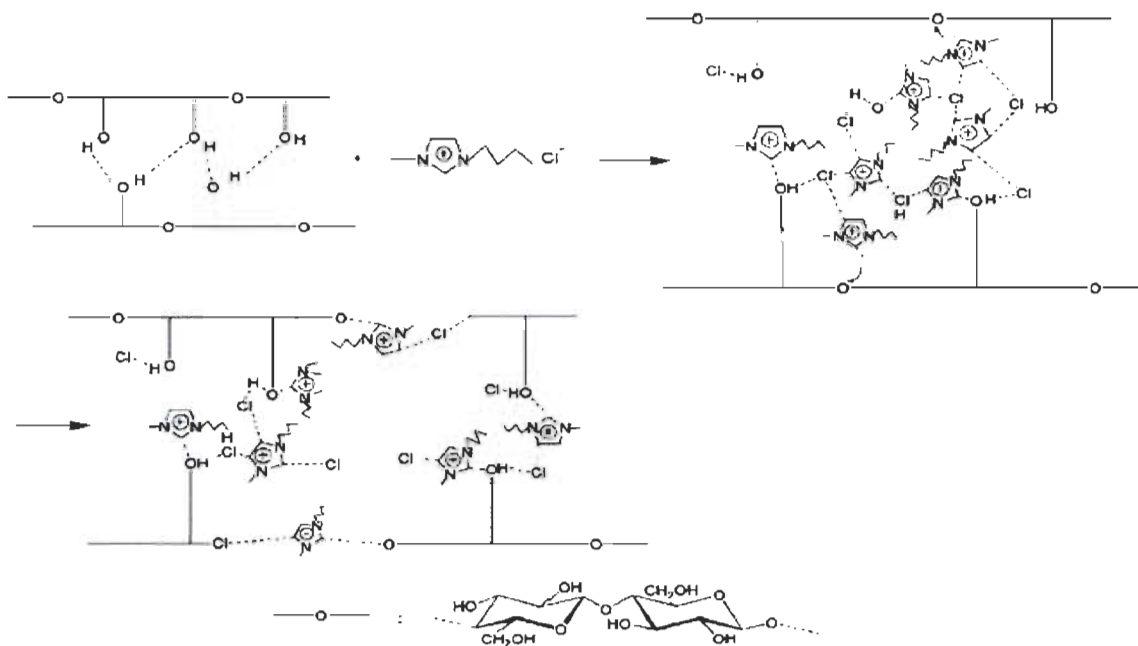


Figure 4.16 Mécanisme de dissolution de la cellulose

Le mécanisme de dissolution se fait en deux étapes. L'anion pénètre les fibres de la cellulose, et remplace les liaisons hydrogènes existantes. Le résultat est l'élargissement des fibres qui permet par la suite la pénétration du cation dans ces fibres. Le cation effectue alors la dissolution. Au vu de la pénétration des ions chlorures dans les fibres, il est raisonnablement pensable que des ions chlorures se retrouvent emprisonnés dans la cellulose régénérée. La perte de ces ions chlorures correspond à la perte de LI.

4.3.6 Analyses XPS

Les analyses XPS effectuées de la cellulose avant dissolution (Figure 4.17) et de la cellulose régénérée après dissolution (Figure 4.18), montrent la présence d'ions chlorures dans la cellulose régénérée.

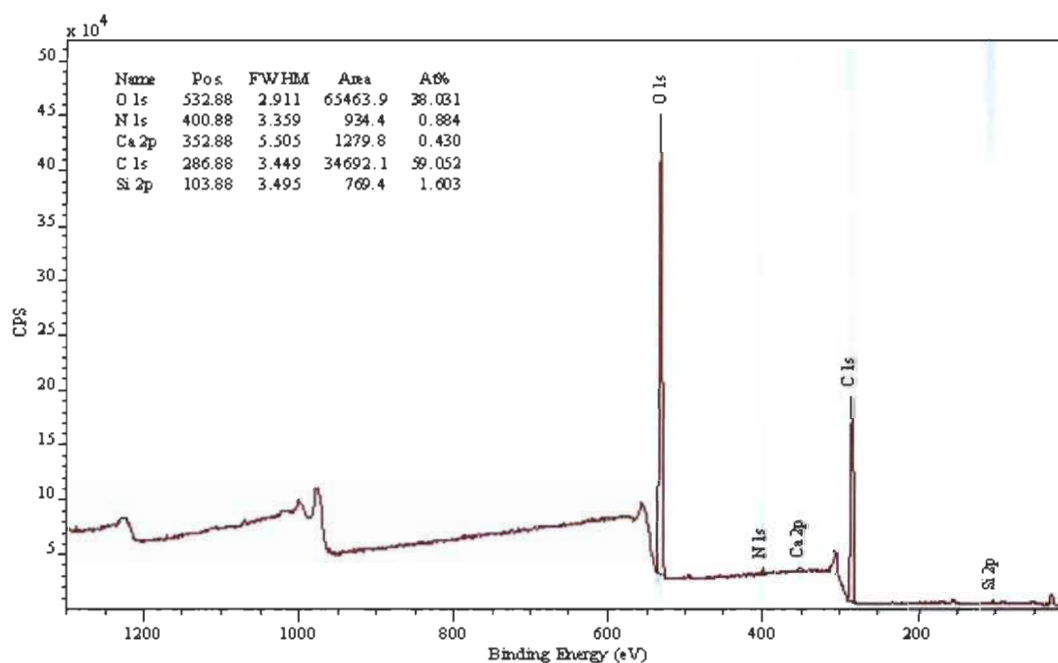


Figure 4.17 XPS de la cellulose avant dissolution

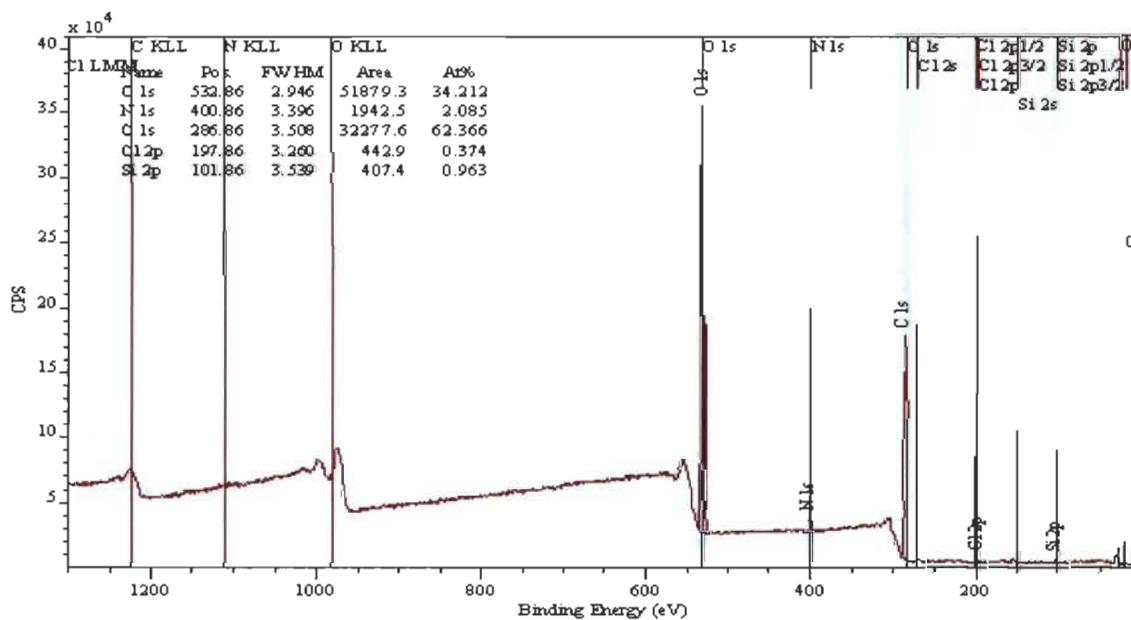


Figure 4.18 XPS de la cellulose régénérée après dissolution

D'après ces analyses, nous constatons qu'il y a des ions chlorures présents dans la cellulose régénérée après dissolution. Il y a donc bien du LI qui a été emprisonné lors de la régénération. Cela démontre deux choses : la première est que la cellulose est impure

et la seconde est que la présence de chlore dans la cellulose régénérée démontre une perte de LI.

Cependant, l'analyse XPS de ces ions chlorures (Figure 4.19-4.20) démontre que ces ions forment deux types de liaisons dans la cellulose régénérée. Au vu de la littérature très complexe concernant les analyses XPS [124 125], il semble que les pics enregistrés aux valeurs Cl 2pa à 197,65 eV et Cl 2pb à 199,24 eV correspondent à des chlores liés à des carbones. Pour les chlores Cl 2s à 268,59 eV, ils sont liés à des atomes d'oxygène. L'existence de cette liaison Cl-O démontre la présence d'un autre type de liaison au sein de la cellulose régénérée. Cette liaison souligne qu'il existerait un autre type de mécanisme d'action du LI, outre que la substitution des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires par les chlorures au cours de la dissolution de la cellulose. Ce mécanisme reste encore inconnu et demande des études plus importantes. En effet, en connaissant précisément le mécanisme d'action des LI au sein des fibres de cellulose, nous pourrions comprendre les pertes en LI mais également pourquoi la cellulose régénérée est impure. Nous pourrions également développer de nouveaux LI plus efficaces. Au contraire, les liaisons Cl-C démontrent que le LI de départ n'est pas pur. Ces liaisons proviennent du chlorobutane encore présent après la synthèse du LI.

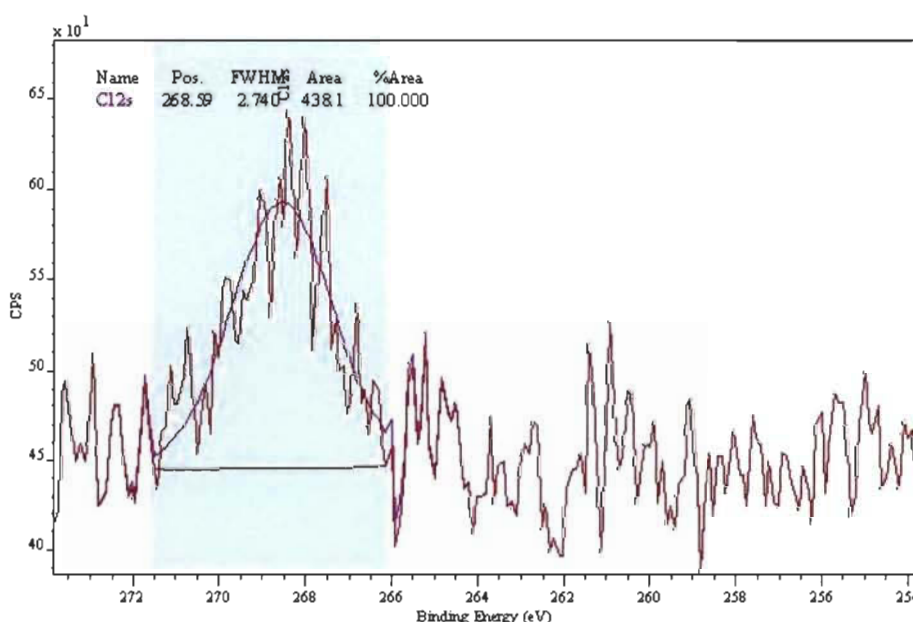


Figure 4.19 XPS des chlores présents dans la cellulose régénérée

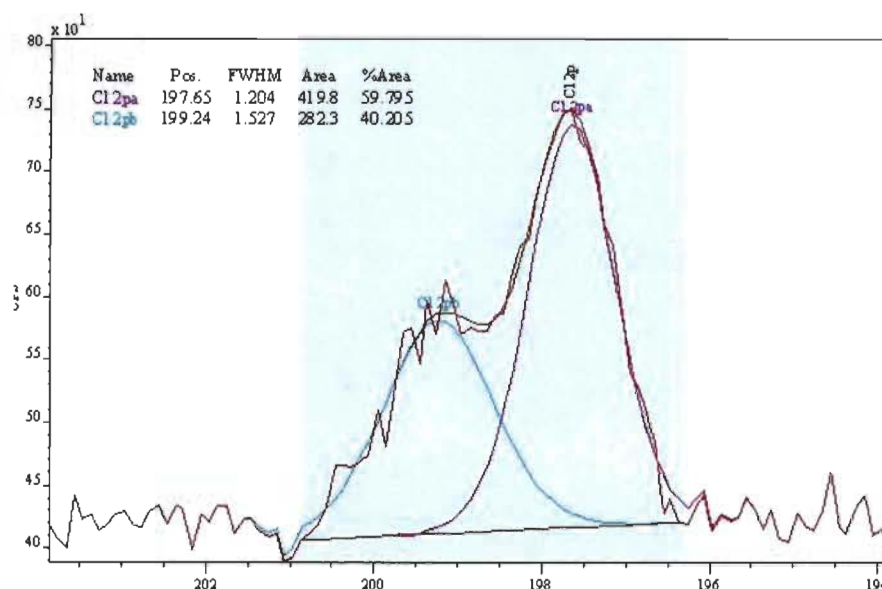


Figure 4.20 XPS des chlores présents dans le LI d'origine

Pour conclure, nous pouvons dire qu'au cours de la régénération de la cellulose, du LI reste emprisonné. Ces pertes sont problématiques pour son utilisation en tant que prétraitement. Il est primordial de s'assurer de sa conservation avec la répétition des dissolutions. Il semble indispensable de trouver un non-solvant permettant une meilleure diffusion du LI. De plus, dans l'optique de régénérer une cellulose propre, cette étape est majeure.

On peut également noter que les XPS de la cellulose avant dissolution (Figure 4.21), montrent la présence d'atomes de calcium, d'azote et de silice. Ces atomes, conservés au cours de la dissolution et de la régénération, proviennent du traitement subi par la cellulose (procédé Kraft) pour l'obtention de la feuille de papier utilisée.

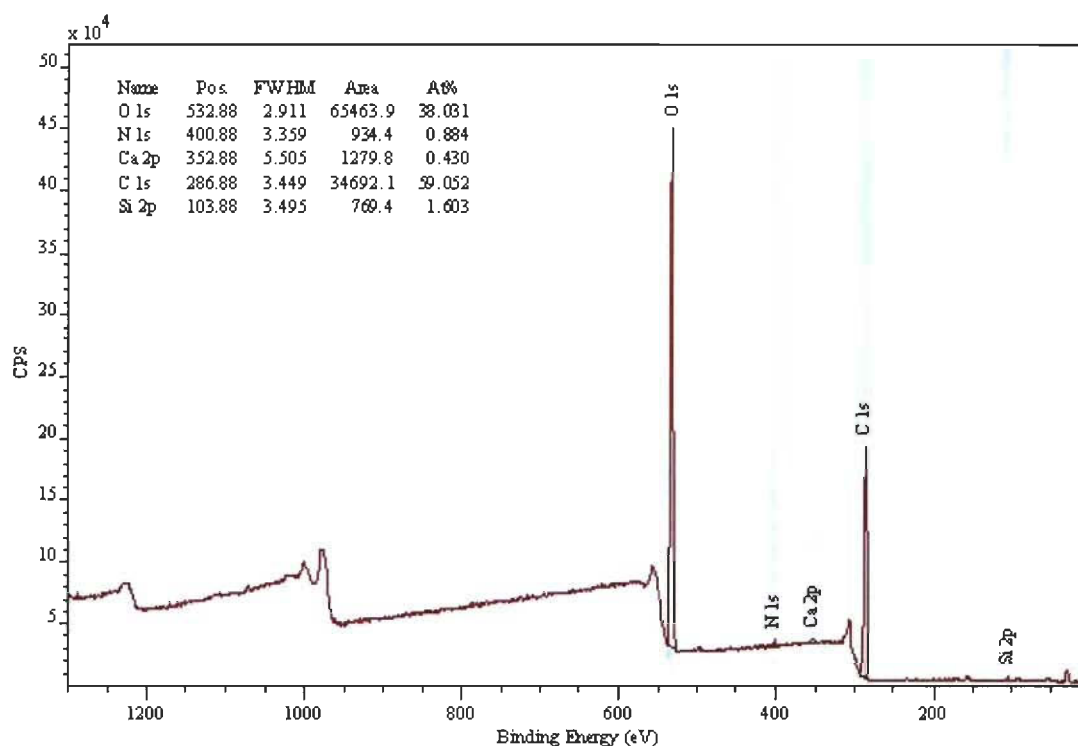


Figure 4.21 Analyse XPS de la cellulose avant dissolution

4.4 Caractérisations de la cellulose régénérée

4.4.1 Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)

Les Figures 4.22, 4.23 et 4.24 représentent, les analyses thermogravimétriques (ATG) de la cellulose CK dissoute dans $C_4C_{1im}[Cl^-]$ puis régénérée. A une vitesse de $10^\circ C/min$ sous atmosphère inerte, tous les échantillons de cellulose se dégradent entre $184-315^\circ C$ avec une vitesse maximale comprise entre $260-280^\circ C/min$. Cependant on peut noter une légère différence de profil de dégradation pour la cellulose CK issue de la deuxième dissolution. Ce dernier se décompose en trois étapes successives, ce qui peut dénoter la présence d'impuretés dans la cellulose régénérée.

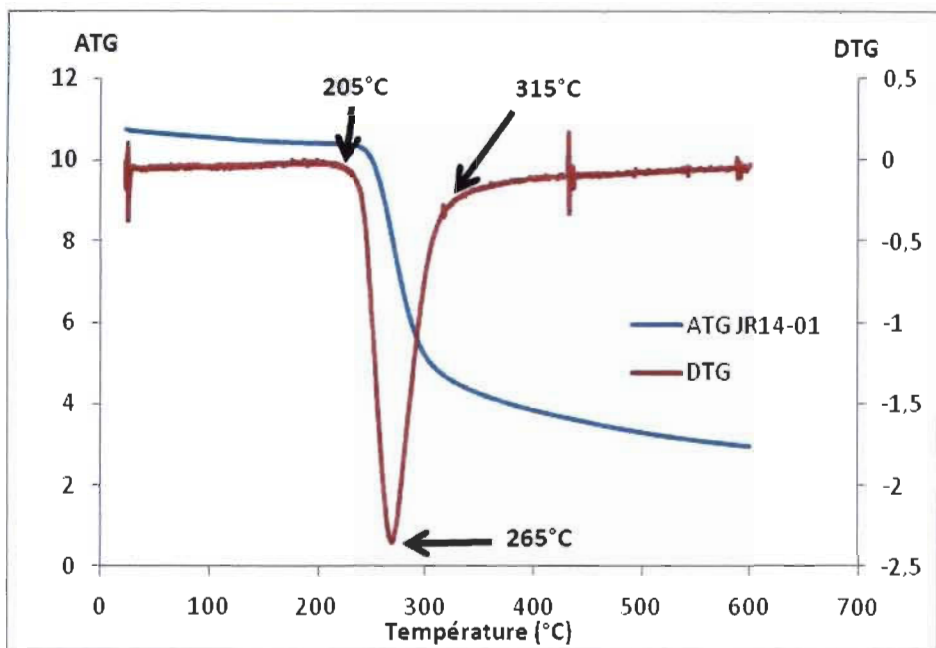


Figure 4.22 ATG de CK 1ère dissolution

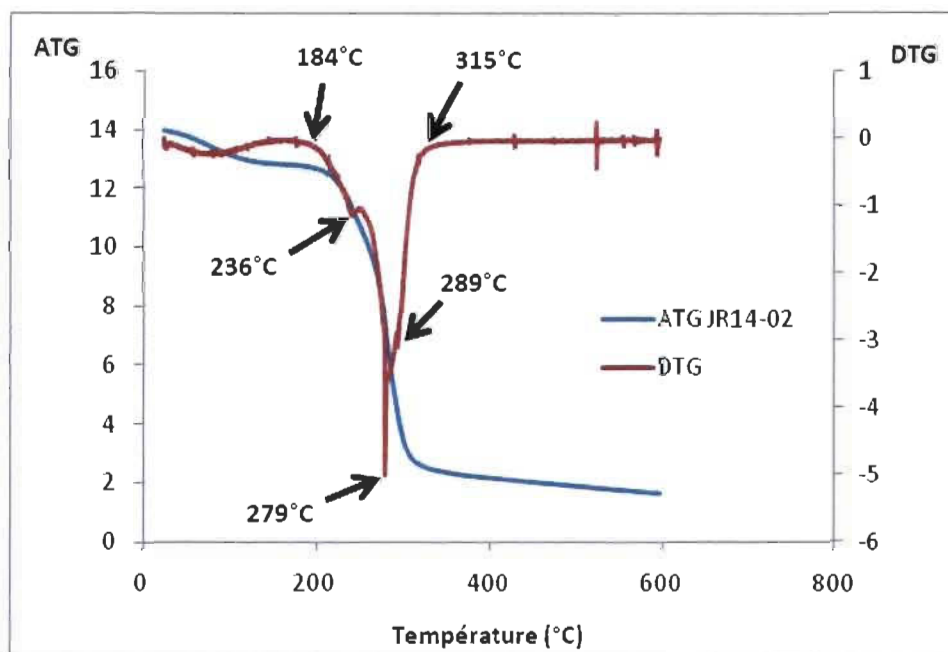


Figure 4.23 ATG de CK 2ème dissolution

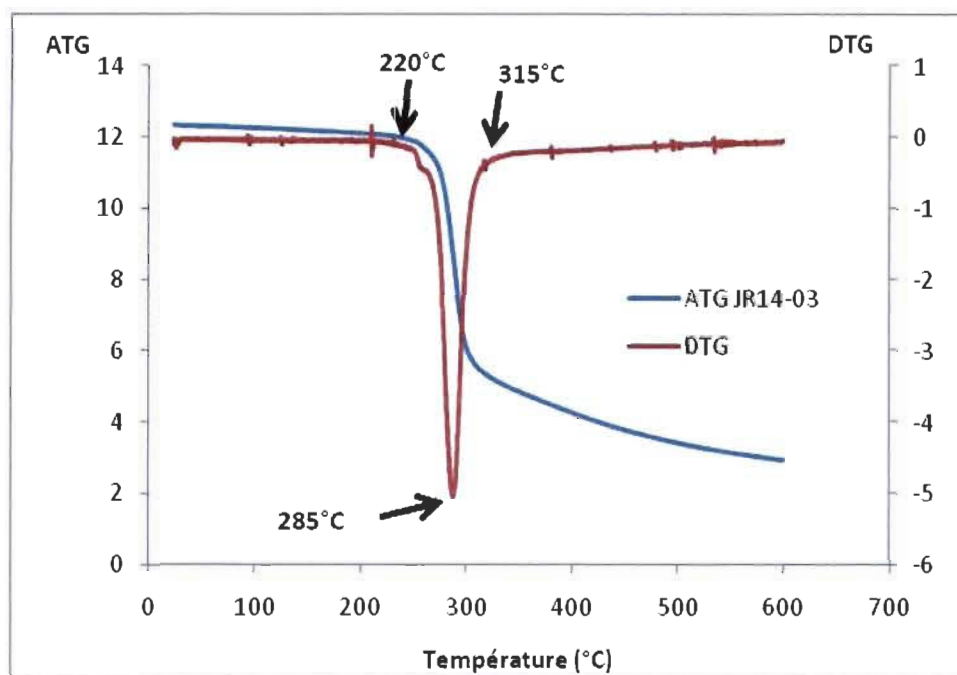


Figure 4.24 ATG de CK 3ème dissolution

En superposant les courbes ATG obtenues (Figure 4.25), nous constatons une similitude de forme et des valeurs pour lesquelles, la cellulose se dégrade. Au cours des dissolutions, nous pouvons donc voir que le LI agit de manière équivalente.

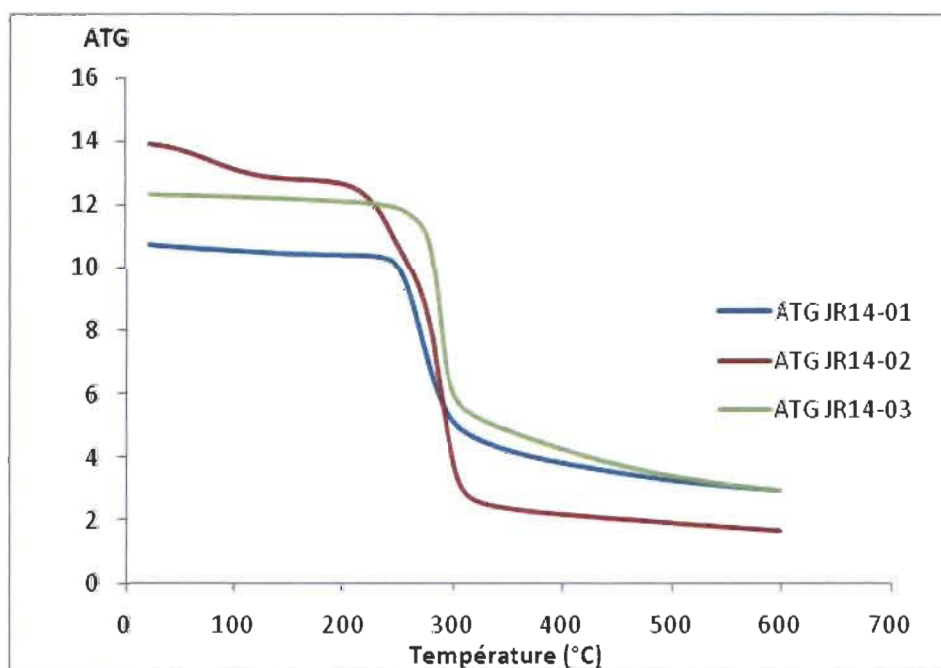


Figure 4.25 Comparaison des ATG de CK selon la dissolution

L'analyse par ATG, nous donne les valeurs de températures de dégradation, résumées dans le Tableau 4.8 :

Tableau 4.8 Comparaison des températures de dégradation de la cellulose par ATG

Type de cellulose	Température de dégradation (°C)	
	1 ^{ère}	2 ^{ème}
Avant dissolution [126 127]	302	449
1^{ère} dissolution	205	265
2^{ème} dissolution	236	279
3^{ème} dissolution	220	285

La première température de dégradation correspond à la dégradation des fonctions présentes sur la cellulose (alcool primaire et secondaire par exemple). La seconde température de dégradation correspond quant à elle, à la dégradation du squelette cellulosique (régions cristallines et amorphes).

Nous constatons une diminution des températures de dégradation. Cette diminution significative, de près de 100°C pour la première, et de presque 200°C pour la seconde, indique une diminution de la stabilité thermique de la cellulose régénérée. Cela équivaut à une modification structurelle de la cellulose. En effet, cette diminution signifie que la quantité de zones amorphes présentes dans l'organisation 3D du polymère a augmenté avec la dissolution dans le LI. La cristallinité est donc réduite.

On peut raisonnablement penser que cette modification facilite par la suite, les modifications chimiques désirées sur cette cellulose régénérée.

4.4.2 Analyses aux rayons X

Les analyses aux rayons X effectuées au sein de l'IRH de Trois-Rivières, servent à déterminer le taux de cristallinité dans les celluloses CK et CMC mais également dans les celluloses régénérées respectivement à partir de celles-ci. Nous obtenons les courbes (Figure 4.26 et 4.27).

Sur cette courbe de comparaison, nous constatons que le taux de cristallinité dans les celluloses régénérées (courbes de couleur) est moins important que dans la cellulose CK avant dissolution. Cependant, la différence est nette dans la cellulose régénérée 2 (courbe verte). Au contraire la diminution de cristallinité est moins marquée dans les 2 autres cas de dissolution. Cela peut provenir également du fait que la cellulose CK possède à l'origine un faible taux de cristallinité, du fait qu'elle contient des zones amorphes. La différence entre ces taux peut donc sembler moins importante par comparaison.

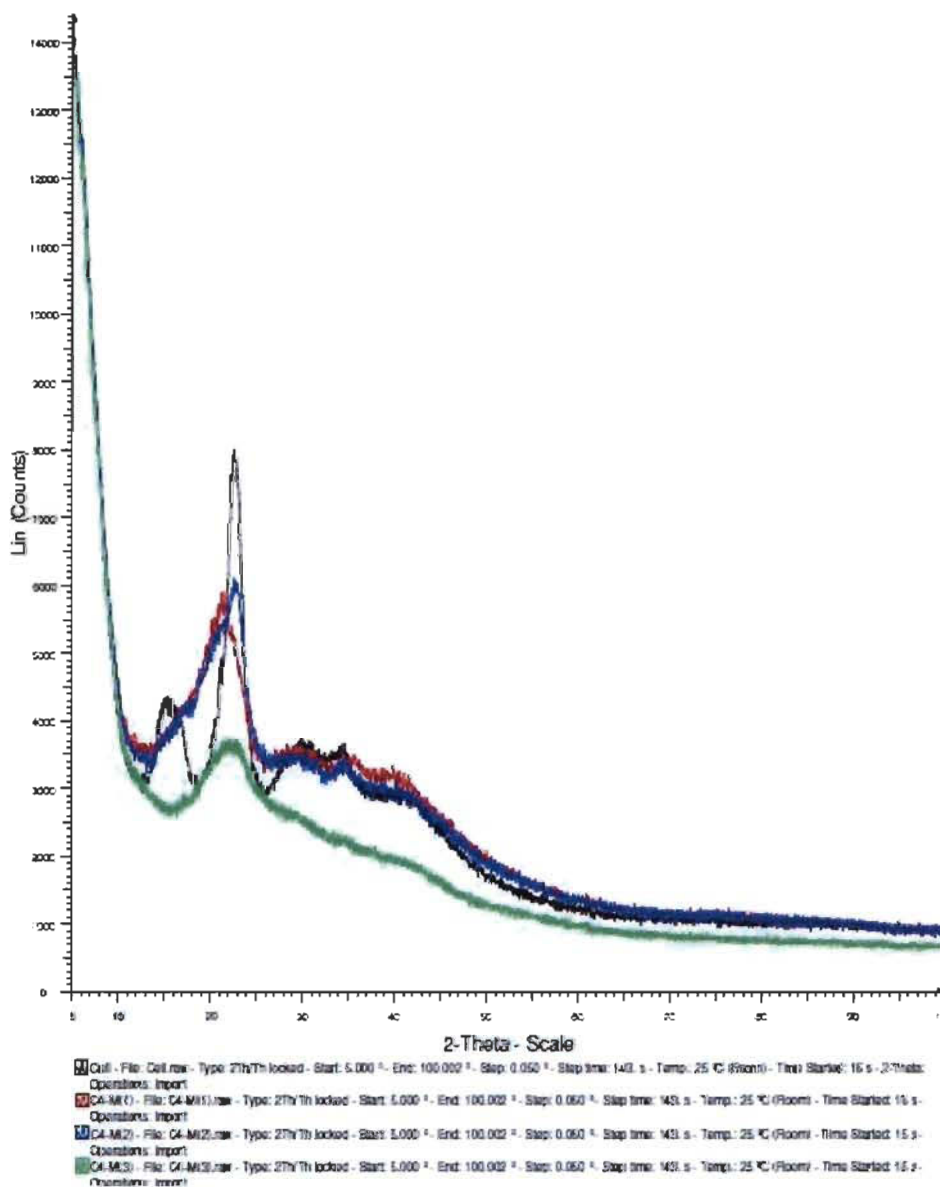


Figure 4.26 Comparaison des analyses rayons X de la cellulose CK et de ses celluloses régénérées

Au contraire, dans le cas de la cellulose CMC, cette différence est plus marquée. La Figure 4.27 représente la comparaison faite des taux de cristallinité présent dans la cellulose CMC (courbe de couleur noire) et dans les celluloses régénérées (courbes de couleurs rouge et bleue) à partir de sa dissolution. Il apparaît très nettement que dans ce cas là, la différence est visible (Figure 4.28).

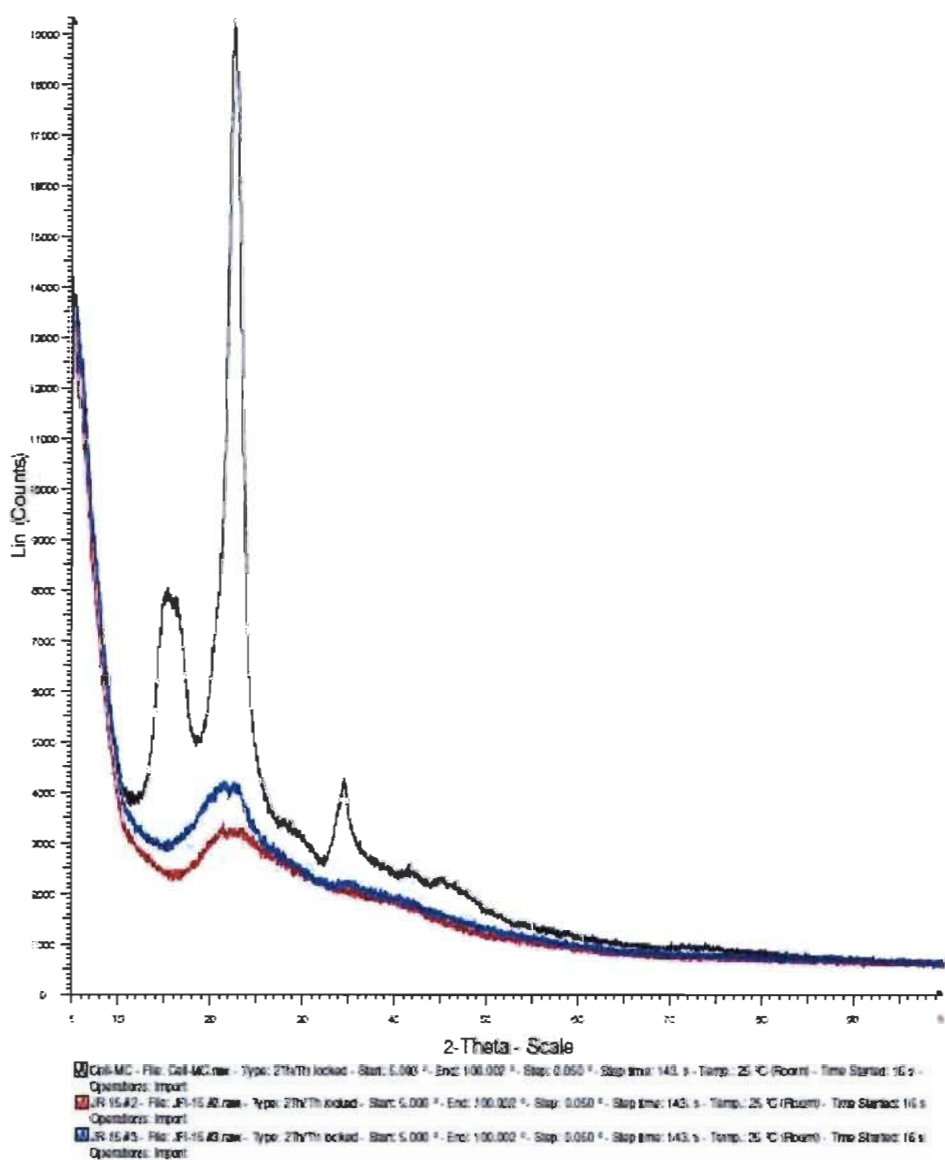


Figure 4.27 Comparaison des analyses rayons X de la cellulose CMC et de ses celluloses régénérées

Au vu de l'allure des courbes, nous pouvons voir que la cristallinité a diminué chez les celluloses régénérées en comparaison avec la cellulose CMC d'origine [128]. Cette baisse de cristallinité signifie que la proportion de zones cristallines, sous formes de fibres organisées, diminue au profit des zones amorphes. L'augmentation du désordre fibrillaire dans la cellulose peut être illustrée avec des analyses par microscopie électronique à balayage ou MEB réalisées au préalable au CRML.

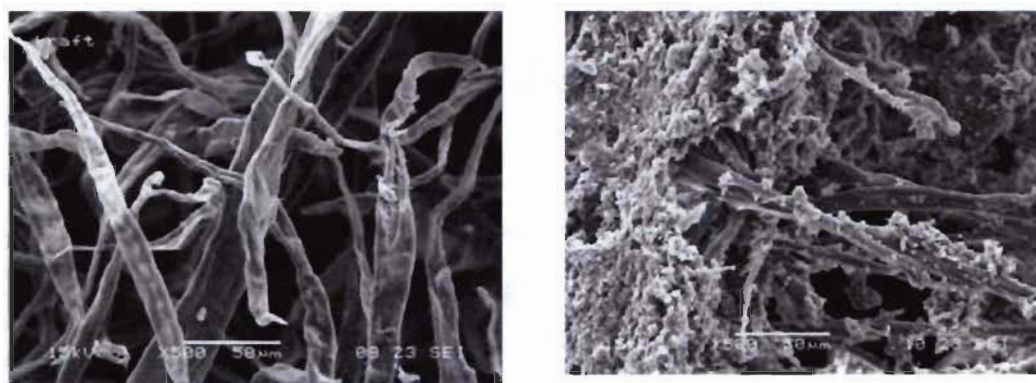


Figure 4.28 MEB de cellulose avant et après dissolution dans LI

Nous pouvons donc conclure, que la dissolution de la cellulose (CK ou CMC) modifie la structure fibrillaire de la cellulose. La diminution du taux de cristallinité (par rayons X) et la diminution des températures de dégradation chez la cellulose régénérée par rapport à la cellulose d'origine, dénotent de la diminution des zones cristallines au profit des zones amorphes, désorganisées. On peut raisonnablement envisager que ces observations tendent à rendre la cellulose plus facilement hydrolysable par la suite, et donc permettre de la modifier avec des conditions réactionnelles plus douces, plus dans l'esprit de la chimie verte.

Cependant, nous avons modifié la structure de la cellulose mais avons-nous conservés la structure chimique de la cellulose. Nous pouvons, en effet, penser avoir dégradé la cellulose dans sa totalité, ce qui pourrait également expliquer cette diminution de cristallinité et donc de stabilité. Il est nécessaire de s'assurer de la conservation de la structure de la cellulose par des analyses XPS.

4.4.3 Les analyses XPS

Les analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), des celluloses avant dissolution et régénérées nous informent sur les modifications apportées par la dissolution à la structure de la cellulose. Cependant, nous avons également vu que la cellulose est impure est contient des ions chlorures provenant du LI, emprisonnés au cours de la régénération de la cellulose.

En comparant, par le biais de la littérature [124 125], les liaisons C-C et C-O présentes au sein de la cellulose avant et après dissolution (Figure 4.29 à 4.32), nous pouvons constater que les valeurs sont proches, voire identiques.

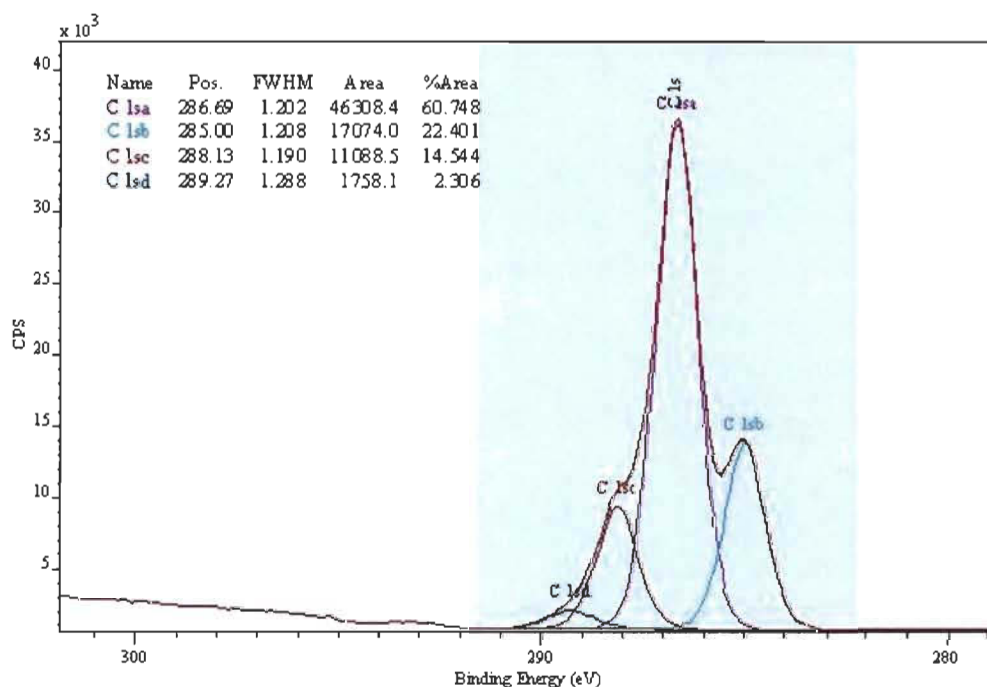


Figure 4.29 Analyse XPS de la cellulose avant dissolution (pic des carbones)

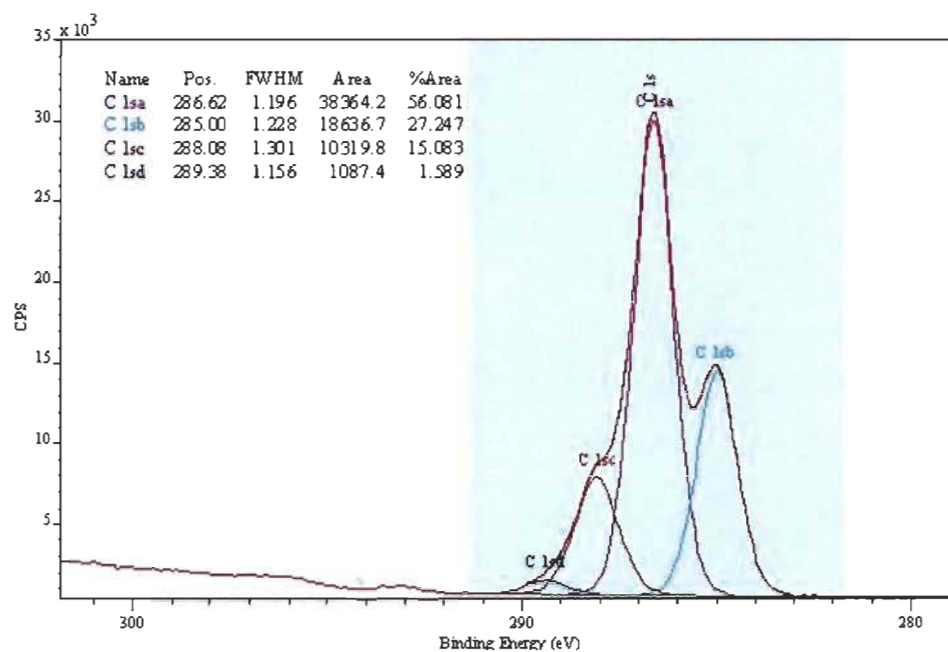


Figure 4.30 Analyse XPS de la cellulose régénérée (pic de carbones)

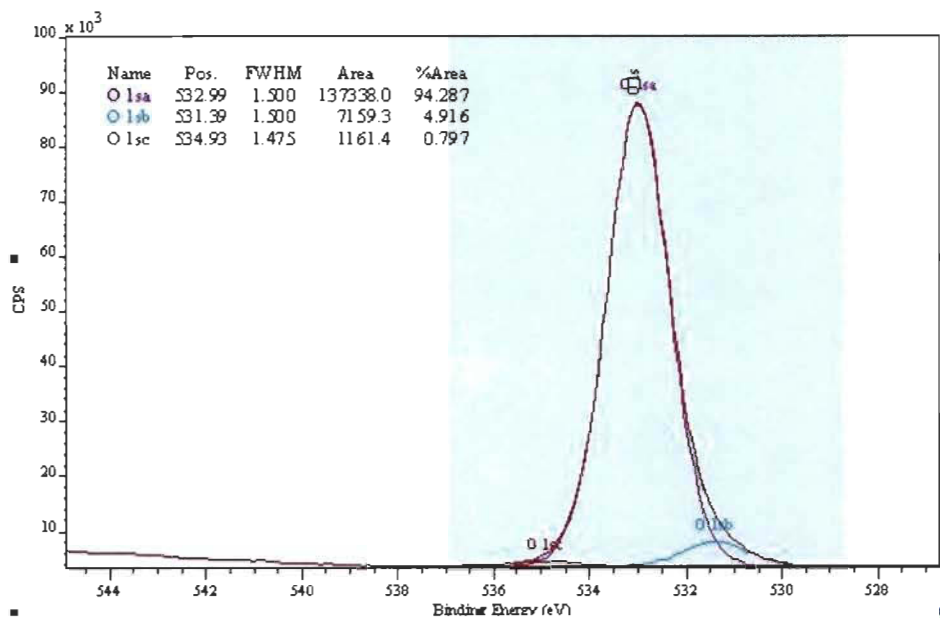


Figure 4.31 Analyse XPS de la cellulose avant dissolution (pic des oxygènes)

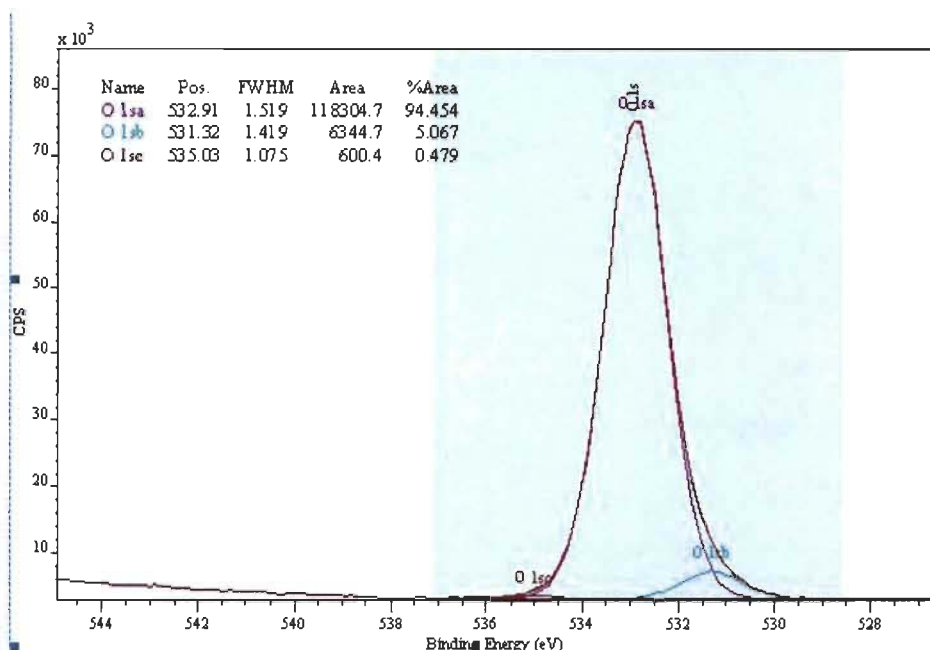


Figure 4.32 Analyse XPS de la cellulose régénérée (pic des oxygènes)

A l'aide des courbes détaillées obtenues par XPS, il est possible de déterminer la structure de la cellulose avant dissolution et de la cellulose régénérée. Pour ce faire, nous recoupons les informations fournies par ces courbes avec la littérature. Le Tableau 4.9 est un résumé des groupements fonctionnels retrouvés dans les celluloses.

Par comparaison, nous constatons que les groupements fonctionnels identifiables chez la cellulose sont conservés après la dissolution. En effet, les énergies de liaisons en eV sont conservés mais également leurs pourcentages sont similaires à $\pm 1\%$ aux valeurs avant dissolution. Ces résultats rendent bien compte qu'au cours de ce prétraitement, nous observons une conservation des groupements fonctionnels de la cellulose. Cela signifie qu'au cours de la dissolution nous n'avons en rien altéré la structure et la composition chimique de la cellulose dissoute. La conservation de la structure chimique, par les liaisons C-C et C-O diverses, rend compte du maintien de la composition chimique de la cellulose.

Cependant, selon la nature du non-solvant utilisé pour précipiter la cellulose, nous constatons une différence non pas dans les valeurs des énergies de liaisons mais dans les proportions de ces liaisons. En effet, le tableau 4.9 compare ces valeurs avant et après

dissolution précipitation par le méthanol. Or, si nous utilisons un autre non-solvant les pourcentages varient comme démontré dans le Tableau 4.10.

Tableau 4.9 Groupements fonctionnels des celluloses par XPS

Groupements Fonctionnels	Valeurs littératures (eV) énergies de liaisons		Valeur XPS (eV) cellulose avant dissolution		Valeur XPS (eV) cellulose régénérée par MeOH	
	carbone	oxygène	carbone	oxygène	carbone	oxygène
C-C	285,00	-	285,00 19,7- 22,4% (C 1sb)	-	285,00 23-27,3% (C 1sb)	-
C-O-C=O	286,64	-	286,69 60,7- 61,7% (C 1sa)	-	286,62 56,1-60% (C 1sa)	-
-C(=O)OH	289,26	-	289,27 1,4-2,3% (C 1sd)	-	289,38 1,6% (C 1sd)	-
O-C-O	287,93	533,15	288,13 14,5- 17,3% (C 1sc)	532,99 94,3- 95,4% (O 1sa)	288,08 13,9- 15,8% (C 1sc)	532,91 91,4- 94,9% (O 1sa)

Tableau 4.10 Influence du non-solvant sur la nature des liaisons

Nature de la liaison	Position (eV) MeOH		Position (eV) H ₂ O _d		Position (eV) AcEt/MeOH	
O 1sa	532,91	94,4%	533,08	76,7%	532,76	96,6%
O 1sb	531,32	5,06%	532,46	22,7%	530,97	2,9%
C 1sa	286,62	59,6%	286,75	50,1%	286,51	56,3%
C 1sb	285,00	23,1%	285,00	34,1%	285,00	30,9%

À travers ce tableau, nous constatons que la nature du non-solvant a peu d'influence sur les énergies de liaisons qui apparaissent stables autour des énergies de référence retrouvées dans la littérature. Cependant, selon le non-solvant utilisé, nous constatons que les pourcentages respectifs des liaisons varient fortement dans le cas de H₂O pour précipiter la cellulose. Cela peut provenir du fait que de l'eau peut être encore présente ou emprisonnée dans la cellulose régénérée. Nous remarquons également qu'il existe peu de différence entre l'emploi du MeOH et celui du non-solvant azéotrope AcEt/MeOH.

Pour conclure, si nous souhaitons conserver la structure chimique de la cellulose, il est préférable de ne pas utiliser l'eau distillée afin de ne pas altérer la nature du squelette cellulosique.

En plus de ne pas permettre la récupération de LI pur, l'eau distillée ne permet pas de conserver la structure chimique de la cellulose. Il apparaît donc préférable d'utiliser des non-solvants sans eau, afin de recueillir un LI et une cellulose propre.

4.4.4 Informations à retenir de ces analyses

L'ensemble de ces analyses réalisées pour identifier les modifications apportées à la cellulose au cours de la dissolution/régénération, nous permettent de dire que la dissolution nous a permis de diminuer la cristallinité de la cellulose. Nous avons donc modifié la structure fibreuse de celle-ci.

Cependant, la dissolution n'a en rien modifié la composition atomique du polysaccharide. Nous pouvons néanmoins regretter la présence d'impuretés dans la

cellulose d'origine par la présence d'ions Ca, Si ou N, mais aussi la présence d'ions chlorures dans la cellulose régénérée qui est due à l'emprisonnement du LI au stade de régénération de la cellulose. Cette présence de chlore est néfaste pour la cellulose mais également pour la conservation du LI au cours du prétraitement.

Conclusions

Au cours de ces travaux de recherche, nous avons cherché à développer le liquide ionique comme un moyen de prétraitement de la cellulose, tout en assurant sa dissolution. Nous nous sommes donc attachés à dissoudre la cellulose par différents liquides ioniques.

Nous avons également cherché à démontrer la récupération et la réutilisation du LI ayant effectué une dissolution au préalable. Pour se faire, nous avons utilisé plusieurs non-solvants tels que l'eau distillée ou le méthanol, mais également des solvants binaires, dits azéotropiques, afin d'assurer une régénération de cellulose propre et pouvant permettre la récupération du LI par une évaporation plus courte, en consommant moins d'énergie thermique.

Enfin, nous avons étudié les modifications structurelles qu'apporte la dissolution de la cellulose par un solvant ionique, afin de rendre les modifications chimiques sur la cellulose plus douces et plus faciles.

Nous avons pu constater que les LI, $C_4C_{1im}[Cl^-]$ et les $RPL[CH_3SO_3^-]$ dissolvent la cellulose efficacement. Cependant, la réutilisation du LI est favorisée par l'emploi du méthanol comme non-solvant, au détriment de l'eau distillée. L'eau distillée est définie comme le solvant faisant référence dans la chimie verte. Or, dans notre cas, il apparaît limité du fait que son emploi en tant que non-solvant de la cellulose nécessite par la suite des traitements à des températures proches de $90^\circ C$ sous vide, et ce pour des heures. De plus, ces LI ainsi récupérés, sont moins efficaces par la suite du fait de traces d'eau encore présentes dans ceux-ci. Ce fort caractère non-solvant de l'eau par rapport au méthanol, même à l'état de traces, fait que l'emploi du méthanol au détriment de l'eau est privilégié. Cependant, nous avons constaté que la cellulose régénérée par l'eau apparaît plus claire, plus propre que celle régénérée avec le méthanol.

De ce constat, nous avons dès lors étudié une nouvelle source de non-solvant : les liquides azéotropiques. Nous avons constaté que ces non-solvants binaires ont une efficacité certaine pour la régénération d'une cellulose propre. Ces celluloses régénérées apparaissent aussi propres que celles précipitées avec l'eau. Néanmoins, les solvants

azéotropes permettent de récupérer un LI propre, dans des conditions d'évaporation proches des conditions utilisées avec le méthanol. Enfin, suite à ce procédé, les LI peuvent réaliser d'autres dissolutions.

Cependant, si nous voulons définir les LI comme un moyen de prétraitement de la cellulose, il est nécessaire de s'assurer que ces dissolutions par ces solvants ont un effet sur la structure de l'oligosaccharide. Nous avons constaté que la dissolution modifie la structure de la cellulose en diminuant la proportion de zones cristallines au profit de zones amorphes.

Ceci a pour effet, de réduire la stabilité chimique de la cellulose. Nous pouvons donc raisonnablement penser que cette cellulose régénérée pourra subir des modifications chimiques dans des conditions plus douces, nécessitant moins de traitement chimique, des solvants moins concentrés, dans des quantités moindre et, des temps et températures de réaction inférieures. La baisse de la cristallinité associée à l'emploi des LI, stables chimiquement et thermiquement, font de ce procédé de prétraitement, un procédé s'insérant dans le cadre de la chimie verte, si les pertes en LI, au cours de la récupération peuvent être réduites, en optimisant le non-solvant utilisé.

Bien que la structure fibrillaire de la cellulose soit modifiée, la structure chimique quant à elle reste inchangée. Ce maintien de la structure chimique est primordial pour la conservation des propriétés physico-chimiques qui font l'intérêt de la cellulose. C'est important si nous voulons faire subir à notre cellulose régénérée d'autres réactions autre qu'une hydrolyse acide, comme par exemple pour la confection de nanocellulose.

Cependant, ils restent encore beaucoup d'études à effectuer comme le dosage des chlorures encore présents dans la cellulose régénérée qui permettra de déterminer quel est le taux d'impuretés dans cette cellulose. Cette mesure permettrait de faire une estimation précise des pertes en LI au cours de la régénération, et emprisonnée dans la cellulose au cours de sa précipitation. Dans ce but, il est nécessaire de développer des non-solvants permettant de recueillir des LI propres et une cellulose régénérée pure.

Enfin, bien que les LI à polarité commutable fabriqués à partir du DBU et d'alcools, ne nous permirent pas de dissoudre la cellulose, il n'est pas à exclure que des applications

peuvent être envisagées pour ces LIPC. En effet, de par leurs propriétés physico-chimiques, cette classe de LI possède des avantages pour les étapes de précipitation-récupération de matériaux lignocellulosiques autres que la cellulose, ne nécessitant en théorie pas l'emploi de traitement chimique ou physique. En effet, on peut imaginer que ces LIPC puissent dissoudre par exemple d'autres macromolécules comme la lignine.

Bibliographie

- 1 Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, *Situation des forêts du monde 2011*, Rome, **2011**.
- 2 Daniel J. Hayes, An examination of biorefining processes, catalysts and challenges, *Catalysis Today*, **2009**, Vol. 145 (1-2), p. 138-151.
- 3 Andrew McAloon, Franck Taylor, Winnie Yee, Kelly Ibsen, Robert Wooley, *Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks*, NREL/TP-580-28893, Golden, CO, **2000**.
- 4 C. A. Patterson, *Polysaccharides pour la santé de l'intestin*, the Pathfinders Research & Management Ltd, **2008**.
- 5 Ministère des ressources naturelles et faune, *Présentation Possibilité forestière 2008-2013*, **2009**.
- 6 R. L. Sajdak, Y. Z. Lai, G. D. Mroz, M. F. Jurgensen, *Forest biomass for energy: a perspective*, J. Am. Chem. Soc., **1981**, p. 21-48.
- 7 Henrik V. Scheller, Peter Ulvskov, *Hemicelluloses*, Annual Review of Plant Biology, **2010**, Vol. 61, p. 263-289.
- 8 Définition lignine, Dictionnaire Encyclopédique, consultée le 04 juillet 2011 :
http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/lignine.php4
- 9 A. W. Glazer, H. Nikaido, *ISBN 0-71672608-4*, **1995**, p. 340.
- 10 F. Barnoud, *La cellulose*, Les polymères végétaux: polymères pariétaux et alimentaires non azotés, **1980**, p. 66-86.
- 11 L. M. J. Kroon-Batenburg, L. Kroon, M. G. Nordholt, Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibers, *Polym. Commun.*, **1986**, Vol. 27, p. 290-292.

- 12 J. F. Saeman, *Lignocellulosic materials*, J. Am. Chem. Soc., **2009**, p. 185-197.
- 13 T. Marzialetti, M. B. Valenzuela Olarte, C. Sievers, T. J. C. Hoskins, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Dilute acid hydrolysis of loblolly pine: a comprehensive approach*, Ind. Eng. Chem. Res., **2008**, Vol. 47 (19), p. 7131-7140.
- 14 S. Nenkova, T. Vasileva, K. Stanulov, *Hydrolysis lignin and wood biomass*, Chem.Nat. Comp., **2008**, Vol. 44 (2), p. 182-185.
- 15 C. Gourson, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, L. Saulnier, J. F. Thibault, *Preparation of biodegradable plastic in microwave oven and solvent-free conditions*, Acad. Sci. Paris Chimie/Chemistry 2, **1999**, p. 75-78.
- 16 E. Fredon, R. Granet, R. Zerrouki, P. Krausz, L. Saulnier, J. F. Thibault, J. Rosier, C. Petit, *Hydrophobic films from maize bran hemicelluloses*, Carbohydr. Polym., **2002**, Vol. 49, p. 1-12.
- 17 E. C. Yackel, W. O. Kenyon, *The oxidation of cellulose by nitrogen dioxide*, J. Am. Chem. Soc., **1942**, Vol. 64, p. 121-127.
- 18 T. J. Painter, Preparation and periodate oxidation of C-6-oxycellulose: Conformational interpretation of hemiacetal stability, Carbohydr. Res., **1977**, Vol. 55, p. 95-103.
- 19 M. J. Taherzadeh, R. Eklund, L. Gustafsson, C. Niklasson, G. Liden, *Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood*, Ind. Eng. Chem. Res., **1997**, Vol. 36 (11), p. 4659-4665.
- 20 R. W. Torget, J. S. Kim, Y. Y. Lee, *Cellulose hydrolysis*, Ind. Eng. Chem. Res., **2000**, Vol. 39 (8), p. 2817-2825.
- 21 T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, Chem. Rev., **1999**, Vol. 99 (8), p. 2071-2083.

- 22 C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*, J. Chem. Eng., **2004**, Vol. 49, p. 954-964.
- 23 M. P. Singh, R. K. Singh, Correlation between ultrasonic velocity, surface tension, density and viscosity of ionic liquids, Fluid Phase Equilibria, **2011**, Vol. 304, p. 1-6.
- 24 Kenta Fukumoto, Hiroyuki Ohno, Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids, Chem. Comm., **2006**, p. 3081-3083.
- 25 K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids*, J. Am. Chem. Soc., **2005**, Vol. 127, p. 2398-2399.
- 26 D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Lewis base ionic liquids*, Chem. Comm., **2006**, p. 1905-1917.
- 27 V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.-M. Basset, D. Bouchu, B. Fenet, *Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂*, New J. Chem., **2005**, Vol. 29, p. 700-706.
- 28 L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos, C. A. M. Afonso, *Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids*, Chem. Eur. J., **2002**, Vol. 8, p. 3671-3677.
- 29 A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures, Inorg. Chem., **2004**, Vol. 43, p. 3447- 3452.
- 30 Z. Fei, W. H. Ang, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Ionic solid-state dimers and polymers derived from imidazolium dicarboxylic acids*, Chem. Eur. J., **2006**, Vol. 12, p. 4014-4020.

- 31 H. Itoh, K. Naka, Y. Chujo, Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, Vol. 126, p. 3026-3027.
- 32 Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. J. Dyson, *A supercooled imidazolium iodide ionic liquid as a low-viscosity electrolyte for dye-sensitized solar cells*, *Inorg. Chem.*, **2006**, Vol. 45, p. 10407-10409.
- 33 D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Allyl-functionalised ionic liquids: synthesis, characterization and reactivity*, *Helv. Chim. Acta.*, **2005**, Vol. 88, p. 665-675.
- 34 H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. I. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, H. G. Raubenheimer, *Synthesis and characterization of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid*, *Dalton Trans.*, **2003**, p. 4275-4281.
- 35 D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization and their application in carbon-carbon coupling reactions*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, Vol. 126, p. 15876-15882.
- 36 W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. J. Artus, *Heterocyclic carbenes: A high-yielding synthesis of novel functionalized N-heterocyclic carbenes in liquid ammonia*, *Chem. Eur. J.*, **1996**, Vol. 2, p. 1627-1636.
- 37 C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, J.-C. Plaquevent, *Ionic liquids and chirality : opportunities and challenges*, *Tetrahedron Asymmetry*, **2003**, Vol. 14, p. 3081-3093.

- 38 C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, A.-C. Gaumont, Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis, *Tetrahedron Asymmetry*, **2005**, Vol. 16, p. 3921-3945.
- 39 J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.*, **2002**, Vol. 4, p. 73-80.
- 40 J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, p. 965-967.
- 41 J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.*, **2002**, Vol. 4, p. 73-80.
- 42 Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts, *Chem. Comm.*, **1990**, Vol. 23, p. 1715-1716.
- 43 D. A. Jaeger, C. E. Tucker, Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, Vol. 30, p. 1785-1788.
- 44 F. Favre, A. Forestiere, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, J. A. Chodorge, *From monophasic Dimersol™ to biphasic Difasol™*, *Oil Gas-European Magazine*, **2005**, Vol. 31 (2), p. 83-87.
- 45 M. Maase, K. Massonne, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, V. Stegmann, M. Flores, O. Huttenloch, M. Becker, *Method for the separation of acids from chemical reaction mixtures by means of ionic fluids*, *PCT Int. Appl.*, *Basf Germany*, **2003**, Vol. 71, p. 60.
- 46 B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, *Wiley-VCH:Weinheim*, **2005**, Vol. 1, p 93- 95.

- 47 T. Welton, Room-temperature ionic-liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, **1999**, Vol. 99, p. 2071-2083.
- 48 P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- 49 M. Deetlefs, K. R. Seddon, Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation, *Green Chem.*, **2003**, Vol. 5, p. 181-186.
- 50 J.-M. Leveque, J.-L. Luche, C. Petrier, R. Roux, W. Bonrath, *An improved preparation of ionic liquids by ultrasound*, *Green Chem.*, **2002**, Vol. 4, p. 357-360.
- 51 P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- 52 V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J.-M. Basset, D. Bouchu, B. Fenet, *Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium chloride/ZnCl₂*, *New J. Chem.*, **2005**, Vol. 29 (5), p. 700-706.
- 53 A. Abbott, Electrochemistry in media of low dielectric constant, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, Vol. 22, p. 435-440.
- 54 C. Daguene, P. J. Dyson, Inhibition of catalytic activity in ionic liquids: Implications for catalyst design and the effect of cosolvents, *Organometallics*, **2004**, Vol. 23 (26), p. 6080-6083.
- 55 A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaminate room- temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, Vol. 105, p. 4603-4610.

- 56 M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, *Nature*, **2006**, Vol. 439, p. 831-834.
- 57 P. Stepnowski, J. Nichthauser, W. Mrozik, B. Buszewski, Usefulness of aromatic interactions in the selective separation and analysis of imidazolium and pyridinium ionic liquid cations, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, Vol. 385, p. 1483-1491.
- 58 O. H. Bourbigou, C. Vallee, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2005**, Vol. 2, p. 413-431.
- 59 K. R. Seddon, M. J. Earle, *Ionic liquids: Green solvents for the future*, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, Vol. 72, p. 2275-2287.
- 60 L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, Vol. 3, p. 5192-5200.
- 61 Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta, Electrospray ionization mass spectrometry of ionic liquids and determination of their solubility in water, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, Vol. 377, p. 159-164.
- 62 I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen, Stability of divalent europium in an ionic liquid: Spectroscopic investigations in 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate, *Inorg. Chem.*, **2003**, Vol. 42, p. 1726-1733.
- 63 J. D. Holbrey, K. R. Seddon, R. Wareing, A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors, *Green Chem.*, **2001**, Vol. 3, p. 33-36.
- 64 C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 3rd edition, **2003**.

- 65 J. S. Wilkes, *Properties of ionic liquid solvents for catalysis*, J. Mol. Catal. A: Chem., **2004**, Vol. 214, p. 11-17.
- 66 P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
- 67 M. P. Singh, R. K. Singh, Correlation between ultrasonic velocity, surface tension, density and viscosity of ionic liquids, Fluid Phase Equilibria, **2011**, Vol. 304 (1-2), p. 1-6.
- 68 T. Welton, *Ionic liquids in catalysis*, Coordin. Chem. Rev., **2004**, Vol. 248, p. 2459-2477.
- 69 O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze, *Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities*, Biomacromolecules, **2007**, Vol. 8(9), p. 2629-2647.
- 70 I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D. S. Agryropoulos, *Modeling interactions between lignocellulosique and ionic liquids using DFT-D*, J. Agri. Food Chem., **2007**, Vol. 55 (22), p. 9140-9148.
- 71 J. L. Anthony, J. F. Brennecke, J. D. Holbrey, E. J. Maginn, R. A. Mantz, R. D. Rogers, P. C. Trulove, A. E. Visser, T. Welton, *Physicochemical properties of ionic liquids: melting points and phase diagrams*, Ionic Liquids in Synthesis, **2003**, p. 41-55.
- 72 C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*, J. Chem. Eng., **2004**, Vol. 49, p. 954-964.
- 73 P. A. Hunt, Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?, J. Phys. Chem. B., **2007**, Vol. 111, p. 4844-4853.

- 74 P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation, *Chem. Commun.*, **2003**, p. 2418-2419.
- 75 J. D. Holbrey, K. R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates: Ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, p. 2133-2139.
- 76 F. Endres, S. Zein El Abedin, *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, Vol. 8, p. 2101-2116.
- 77 S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids, *Chemphyschem.*, **2002**, Vol. 3, p. 161-166.
- 78 P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, Determination of hydrogen concentration in ionic liquids and the effect (or lack of) on rates of hydrogenation, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 2418-2419.
- 79 A. J. McLean, M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, *Biomolecular rate constants for diffusion in ionic liquids*, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 1880-1881.
- 80 C. Chul-Woong, J. You-Chul, T. P. Thi Phuong, K. Vijayaraghavan, Y. Yeoung-Sang, *The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga selenastrum capricornutum*, *Ecotox. Environ. Safe.*, **2008**, Vol. 71 (1), p. 166-171.
- 81 B. Jastorff, K. Moelter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroeder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stoerma, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoeming, *Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products*, *Green Chem.*, **2005**, Vol. 7, p. 362-372.

- 82 M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey, J. S. Wilkes, L. Sun, J. S. Thrasher, K. Kirichenko, S. Singh, A. R. Katritzky, R. D. Rogers, *Combustible ionic liquids by design: Is laboratory safety another ionic liquid myth?*, Chem. Comm., **2006**, p. 2554-2556.
- 83 J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning, B. Jastorff, *Design of sustainable chemical products-the example of ionic liquids*, Chemical Reviews, **2007**, Vol. 107(6), p. 2183-2206.
- 84 J. Ranke, A. Mueller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Stoermann, B. Jastorff, *Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity*, Ecotox. Environ. Safe., **2007**, Vol. 67, p. 430-438.
- 85 S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, M. Matzke, F. Stock, K. Thiele, M. Uerdingen, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, J. Ranke, *Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids*, Green Chem., **2006**, Vol. 8(7), p. 621-629.
- 86 F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter, *Electrodeposition of nanocrystalline metals and alloys from ionic liquids*, Angew. Chem. Int. Ed., **2003**, Vol. 42, p. 3428-3430.
- 87 K. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley-Interscience: New York, **2004**.
- 88 E. M. Moustafa, S. Zein El Abedin, A. Shkurankov, E. Zschippang, A. Y. Saad, A. Bund, F. Endres, *Electrodeposition of Al in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids: in situ STM and EQCM studies*, J. Phys.Chem. B, **2007**, Vol. 111(18), p. 4693-4704.

- 89 C. Thomazeau, H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, S. Luts, B. Gilbert, *Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., **2003**, Vol. 125(18), p. 5264-5265.
- 90 A. J. Arduengo, Looking for stable carbenes: the difficulty in starting, Acc. Chem. Res., **1999**, Vol. 32, p. 913-921.
- 91 G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride (55.0m/o AlCl₃), J. Am. Chem. Soc., **1989**, Vol. 111, p. 525-530.
- 92 J. D. Oxley, T. Prozorov, K. S. Suslick, *Sonochemistry and sonoluminescence of room- temperature ionic liquids*, J. Am. Chem. Soc., **2003**, Vol. 125, p. 11138-11139.
- 93 P. Campbell, C. Santini, CNRS-CPE Lyon, **2007**, 60.
- 94 P. A. Hunt, Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids?, J. Phys. Chem. B., **2007**, Vol. 111, p. 4844-4853.
- 95 S. N. Baker, G. A. Baker, F. V. Bright, Temperature-dependent microscopic solvent properties of 'dry' and 'wet' 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: correlation with Et(30) and Kamlet-Taft polarity scales, Green Chem., **2002**, Vol. 4, p. 165-169.
- 96 C. F. Poole, Chromatographic and spectroscopic methods for the determination of solvent properties of room temperature ionic liquids, J. Chromatography, **2004**, Vol. 1037, p. 49-82.
- 97 M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, Investigations of solvent-solute interactions in room temperature ionic liquids using solvatochromic dyes, J. Chem. Soc., Perkin Trans.2, **2001**, p. 433-435.

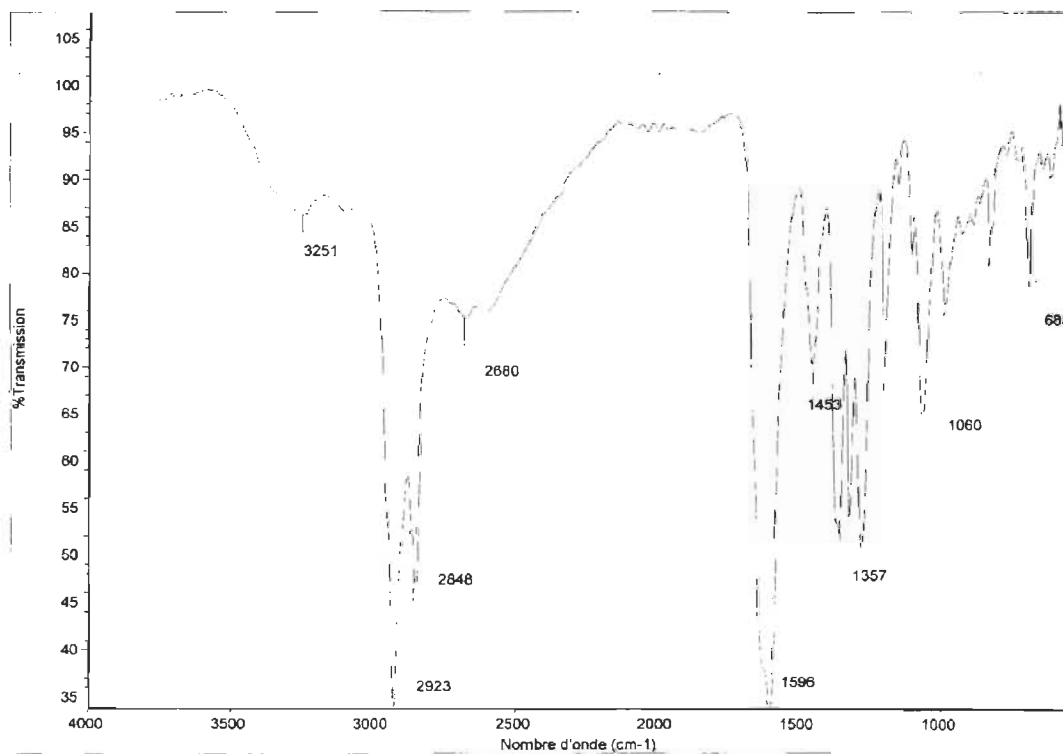
- 98 G. B. Moutiers, *Techniques de l'ingénieur*, Rapport annuel 2005, **2005**.
- 99 J. Abildskov, M. D. Ellegaard, J. P. O'Connell, *Phase behavior of mixtures of ionic liquids and organic solvents*, The Journal of Supercritical Fluids, **2010**, Vol. 55 (2), p. 833-845.
- 100 P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *Continuous flow hydroformylation of alkenes in supercritical fluid – Ionic liquid biphasic systems*, J. Am. Chem. Soc., **2003**, Vol. 125, p. 15577-15588.
- 101 M. G. Freire, L. M. N. B. F. Santos, A. M. Fernandes, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, *An overview of the mutual solubilities of water-imidazolium-based ionic liquids systems*, Fluid Phase Equilibria, **2007**, Vol. 261 (1-2), p. 449-454.
- 102 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, S. P. M. Vutura, M. J. Pratas, I. M. Marrucho, J. Oliveira, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, *Solubility of non-aromatic ionic liquids in water and correlation using a QSPR approach*, Fluid Phase Equilibria, **2010**, Vol. 294 (1-2), p. 234-240.
- 103 G. Chalumot, C. Yao, V. Pino, J. L. Anderson, *Determination of stoichiometry and binding constants of inclusion complexes formed between aromatic compounds and beta- cyclodextrin by solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography*, Journal of Colloid and Interface Science, **2009**, Vol. 333 (2), p. 548-556.
- 104 P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Hydrophobic highly conductive ambient-temperature molten salts*, Inorg. Chem., **1996**, Vol. 35, p. 1168-1178.
- 105 J. Abildskov, M. D. Ellegaard, J. P. O'Connell, *Phase behavior of mixtures of ionic liquids and organic solvents*, The Journal of Supercritical Fluids, **2010**, Vol. 55 (2), p. 833-845.

- 106 M. S. Selvan, M. D. McKinley, R. H. Dubois, J. L. Atwood, Liquid-liquid equilibria for toluene+heptanes+1-ethyl-3-methylimidazolium triiodide and toluene+heptanes+1-butyl-3-methylimidazolium triiodide, *J. Chem. Eng.*, **2000**, Vol. 45, p. 841-845.
- 107 M. S. S. Catarina, J. F. O. Neves, M. G. Freire, A. P. Coutinho, Separation of ethanol-water mixtures by liquid-liquid extraction using phosphonium-based ionic liquids, *Green Chem.*, **2011**, Vol. 13, p. 1517-1526.
- 108 A. Mele, C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: the role of C-H—O and C-H—F interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, Vol. 42, p. 4364-4366.
- 109 Y.-B. Zhao, Z.-Y. Yan, Y.-M. Liang, Efficient synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles in ionic liquid/water system, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, Vol. 47(10), p. 1545-1549.
- 110 C. Li, Q. Wang, Z. K. Zhao, Acid in ionic liquid: an efficient system for hydrolysis of lignocelluloses, *Green Chem.*, **2008**, Vol. 10, p. 177-182.
- 111 C. Sievers, M. B. Valenzuela-Olarte, T. Marzioletti, D. Musin, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, Vol. 48 (3), p. 1277-1286.
- 112 Z. Liu, H. Wang, Z. Li, Z. Liu, X. Zhang, S. Zhang, K. Zhou, *Mechanism of the ionic liquid*, *Mat. Chem. Phys.*, **2011**, Vol. 128, p. 220-227.
- 113 B. A. Simmons, S. Singh, B. M. Holmes, H. W. Blanch, *Ionic liquid pretreatment*, *Chem. Eng. Prog.*, **2010**, Vol. 106 (3), p. 50-55.
- 114 A. B. Pereiro, A. Rodriguez, Effective extraction in packed column of ethanol from the azeotropic mixture ethanol + hexane with an ionic liquid as solvent, *J. Chem. Eng.*, **2009**, Vol. 153, p. 80-85.

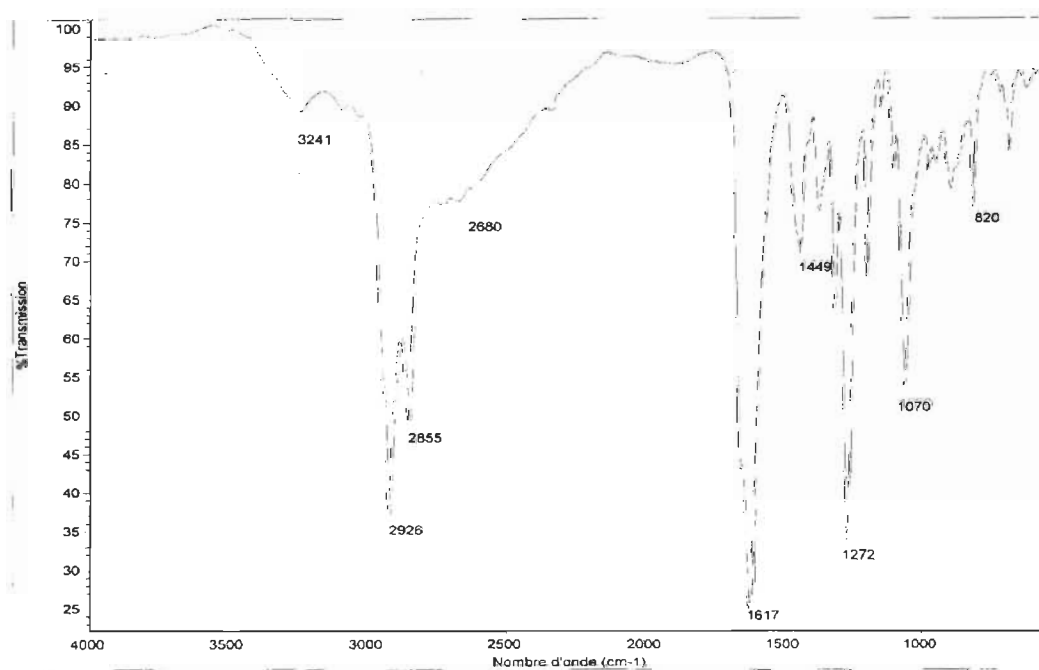
- 115 P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr, J. R. Harjani, *A solvent having switchable hydrophilicity*, The Royal Society of Chemistry, **2010**.
- 116 L. Phan, J. R. Andreatta, L. K. Horvey, C. F. Edie, A.-L. Luco, A. Mirchandani, D. J. Darensbourg, P. G. Jessop, *Switchable polarity solvents prepared with a single liquid component*, J.O.C., **2008**, Vol. 73(1), p. 127-132.
- 117 P. G. Jessop, L. Phan, A. Carrier, S. Robinson, C. J. Dürr, J. R. Harjani, *A solvent having switchable hydrophilicity*, Green Chemistry, **2010**, Vol. 12(5), p. 809-814.
- 118 S. M. Mercer, P. G. Jessop, *Switchable water: aqueous solutions of switchable ionic strength*, Chemsuschem, **2010**, Vol. 3(4), p. 467-470.
- 119 H. O. Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Ionic liquids and catalysis: recent progresss from knowledge to applications*, Applied Catalysis A : General, **2010**, Vol. 373, p. 1-56.
- 120 V. M. Blasucci, R. Hart, P. Pollet, C. L. Liotta, C. A. Eckert, *Reversible ionic liquids designed for facile separations*, Fluid Phase Equilibria, **2010**, Vol. 294 (1-2), p. 1-6.
- 121 L. Suryawati, M. R. Wilkins, D. D. Bellmer, R. L. Huhnke, N. O. Maness, I. M. Banat, *Effect of hydrothermolysis process conditions on pretreated switchgrass composition and SSF ethanol yield using Kluyveromyces marxianus IMB4*, Process Biochem., **2009**, Vol. 44, p. 540-545.
- 122 A. B. Pereiro, A. Rodriguez, *Effective extraction in packed column of ethanol from the azeotropic mixture ethanol plus hexane with an ionic liquid as solvent*, J. Chem. Eng., **2009**, Vol. 153, p. 80-85.
- 123 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities*, J. Org. Chem., **1997**, Vol. 62 (21), p. 7512-7515.

- 124 J. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), **1992**, ISBN: 0-9627026-2-5.
- 125 W. K. Istone, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, Champion International Corporation, NY, USA, **1995**.
- 126 J. Kaloustian, A. M. Pauli, J. Pastor, *Analyse thermique de la cellulose et de quelques derives etherifies et esterifies*, Journal of thermal analysis and calorimetry, **1997**, Vol. 48 (4), p. 791-804.
- 127 Y. Li, Cellulose-based solid-solid phase change materials synthetised in ionic liquid, Solar Energy Materials & Solar Cells, **2009**, Vol. 93, p. 1321–1328.
- 128 S. J. Eichhorn, R. J. Young, *The young's modulus of a microcrystalline cellulose*, cellulose Kluwer Academic Publishers, **2001**, Vol. 8, p. 197-207.

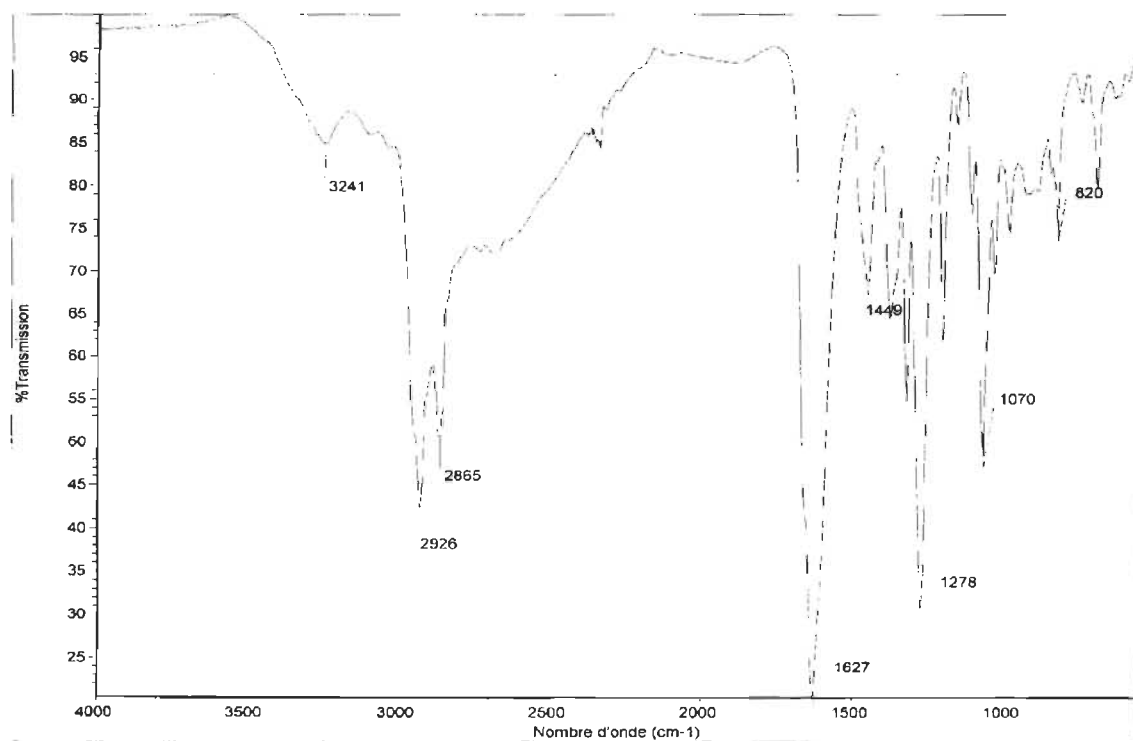
Annexes (spectres)



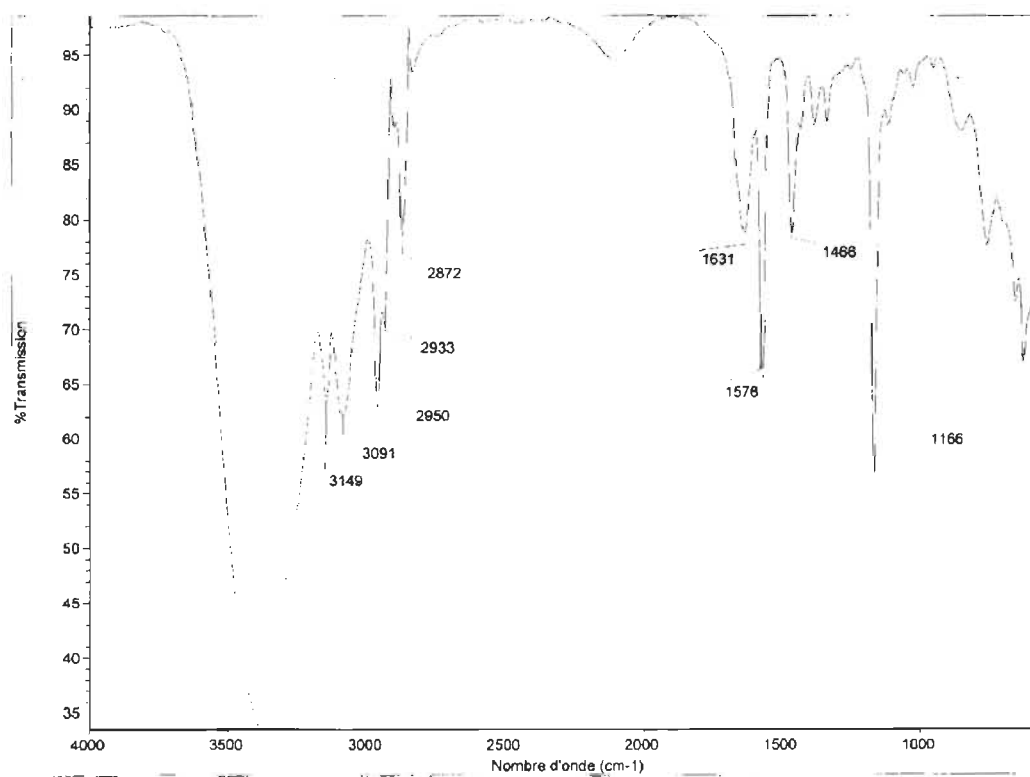
Annexe 1: spectre FT-IR du DBU réagi avec heptanol



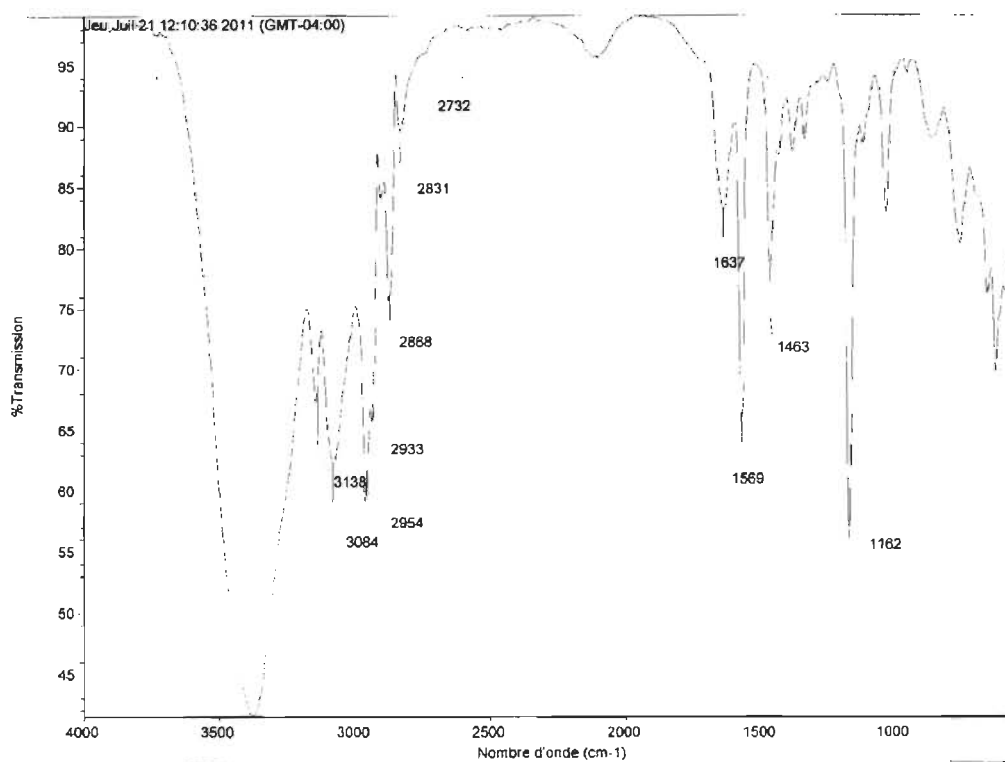
Annexe 2: spectre FT-IR du DBU réagi avec hexanol



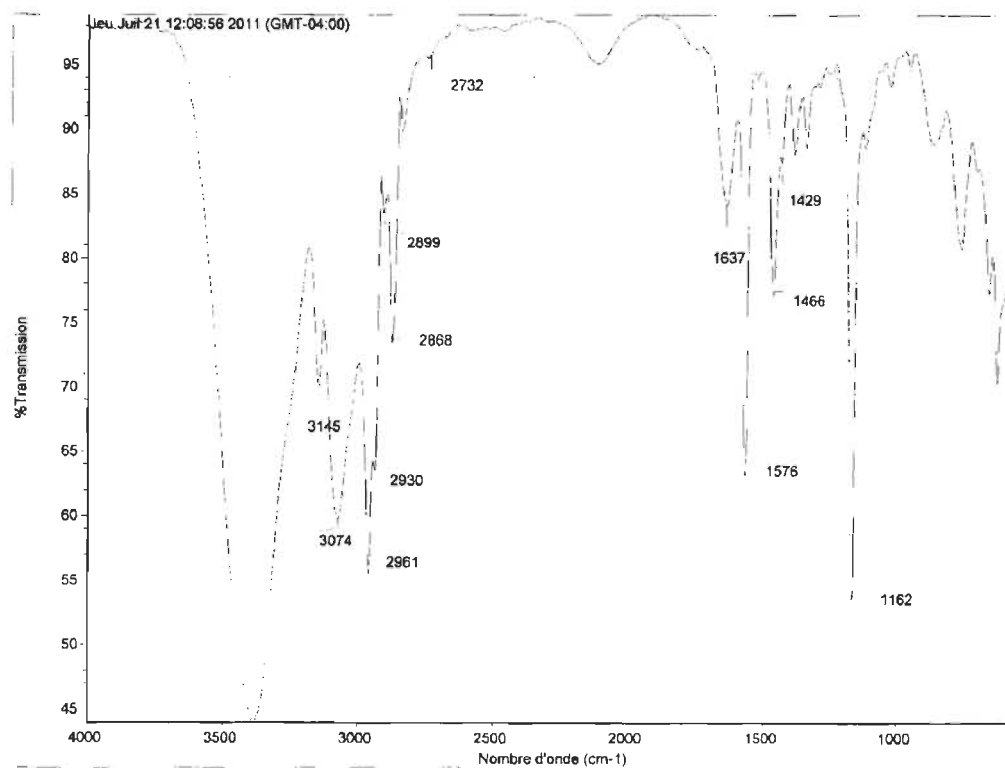
Annexe 3: spectre FT-IR du DBU réagi avec butanol



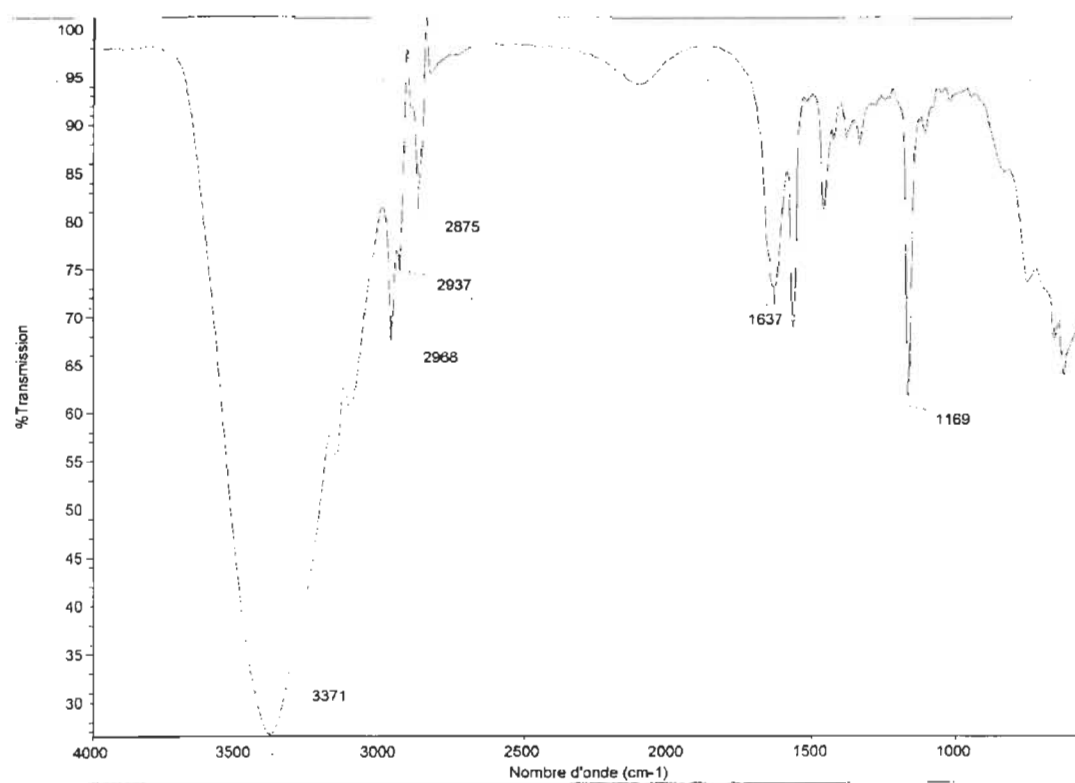
Annexe 4: spectre FT-IR récupération LI C4 avec H₂O/MeOH



Annexe 5: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec MeOH/AcEt



Annexe 6: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec H₂O/CH₂Cl₂



Annexe 7: spectre FT-IR récupération du LI C4 avec H₂O